



# Contributions théoriques à l'étude des polymères aux interfaces

Manoel Manghi

## ► To cite this version:

Manoel Manghi. Contributions théoriques à l'étude des polymères aux interfaces. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT : . tel-00002111

**HAL Id: tel-00002111**

**<https://theses.hal.science/tel-00002111>**

Submitted on 10 Dec 2002

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **Thèse**

présentée pour obtenir le titre de

**Docteur de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I**

Spécialité : Physique

(arrêté du 30 mars 1992)

par

**Manoel MANGHI**

sur le sujet

## **Contributions théoriques à l'étude des polymères aux interfaces**

soutenue publiquement le 27 juin 2002 devant le Jury composé de

M. Bertrand FOURCADE      Président du Jury

M. Mohammed DAOUD      Rapporteur

M. Jean-François JOANNY      Rapporteur

Mme Liliane LÉGER

M. Carlos MARQUES

M. Elie RAPHAËL

M. Miguel AUBOUY      Directeur de Thèse



# **Thèse**

présentée pour obtenir le titre de

**Docteur de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I**

Spécialité : Physique

(arrêté du 30 mars 1992)

par

**Manoel MANGHI**

sur le sujet

## **Contributions théoriques à l'étude des polymères aux interfaces**

soutenue publiquement le 27 juin 2002 devant le Jury composé de

M. Bertrand FOURCADE      Président du Jury

M. Mohammed DAOUD      Rapporteur

M. Jean-François JOANNY      Rapporteur

Mme Liliane LÉGER

M. Carlos MARQUES

M. Elie RAPHAËL

M. Miguel AUBOUY      Directeur de Thèse



## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée du CEA-Grenoble. Je remercie Jean-François Legrand, directeur du Laboratoire Structures et Propriétés des Architectures Macromoléculaires, pour m'avoir accueilli dans son équipe.

Miguel Aubouy a dirigé mon travail de thèse. Je lui suis très profondément reconnaissant, à la fois pour sa grande disponibilité et ses encouragements. Il a toujours répondu avec gentillesse à mes nombreuses sollicitations et c'est auprès de lui que j'ai acquis une méthode de recherche. Ses remarques, alliant rigueur scientifique et envolées littéraires, lors de la relecture du manuscrit et de mes présentations orales se sont très souvent révélées constructives.

Je remercie sincèrement Bertrand Fourcade, chef du groupe théorie, pour son soutien sans failles tout au long de ces trois années. J'ai bénéficié de sa grande compétence scientifique et il m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mohammed Daoud et Jean-François Joanny ont accepté de se charger du travail de rapporteurs et je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma thèse. J'exprime toute ma gratitude à Liliane Léger et Carlos Marques qui ont bien voulu faire partie de ce jury.

Je tiens particulièrement à remercier Elie Raphaël qui a régulièrement suivi mon travail et m'a apporté son soutien permanent.

Cyprien Gay et Christian Ligoure ont participé à une partie du travail présenté dans ce mémoire. J'ai pris plaisir à collaborer avec eux et les en remercie.

Merci à Ferdinand Volino pour les nombreuses discussions chaleureuses, enthousiastes et très amicales. Que ce soit à propos de l'histoire de la Physique au XX<sup>e</sup> ou de  $H_N(v)$  (physique du XXI<sup>e</sup> ?), j'ai beaucoup appris auprès de lui.

Je remercie François Rieutord pour avoir mené des expériences sur une partie de ce travail théorique.

L'aide bienveillante de Catherine Pascal m'a été très précieuse.

Enfin, je voudrais remercier les nombreuses personnes que j'ai cotoyées au laboratoire, les trois «œnologues» Boris, Jean-Jacques, Stéfan, ainsi que Emmanuel, Vladimir, Alice, Laurence et Laurent.



*à mes parents, à Elsa, à Nina,  
à Cécile.*





# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Les chaînes polymères en solution</b>	<b>5</b>
1.1 Chaînes longues et flexibles . . . . .	5
1.2 Chaîne unique . . . . .	8
1.2.1 Chaîne idéale . . . . .	8
1.2.2 Chaîne réelle . . . . .	10
1.2.3 Chaîne contrainte . . . . .	15
1.3 Plusieurs chaînes . . . . .	17
1.3.1 Solutions semi-diluées . . . . .	18
1.3.2 Solutions concentrées . . . . .	20
<b>2 Les polymères aux interfaces</b>	<b>21</b>
2.1 Brosses de polymères . . . . .	22
2.1.1 Modèle Alexander-de Gennes . . . . .	22
2.1.2 Théorie classique . . . . .	23
2.1.3 Cas d'une surface convexe : le modèle Daoud-Cotton . . . . .	26
2.2 Adsorption de polymères . . . . .	28
2.2.1 Champ auto-cohérent . . . . .	29
2.2.2 Approche en lois d'échelle . . . . .	36
2.2.3 Boucles et queues . . . . .	36
<b>3 Théorie de la fonctionnelle en lois d'échelle</b>	<b>41</b>
3.1 L'approche phénoménologique AGR . . . . .	42

## TABLE DES MATIÈRES

---

3.1.1	Les hypothèses . . . . .	42
3.1.2	Energie libre de la couche polydisperse . . . . .	43
3.1.3	Structure d'une couche adsorbée . . . . .	46
3.2	Théorie variationnelle . . . . .	48
3.2.1	Des chaînes aux boucles . . . . .	48
3.2.2	Principe variationnel . . . . .	50
3.2.3	Cas d'un fondu de polymères . . . . .	53
3.2.4	Généralisation au cas d'un bon solvant . . . . .	55
3.3	Comparaison avec les autres théories . . . . .	56
3.3.1	Brosses . . . . .	57
3.3.2	Approche champ moyen des couches adsorbées . . . . .	59
3.3.3	Couches adsorbées en bon solvant . . . . .	61
3.4	Conclusion . . . . .	63
<b>4</b>	<b>Propriétés tensio-actives des liquides polymères</b>	<b>65</b>
4.1	Introduction . . . . .	65
4.2	Cadre de l'étude . . . . .	68
4.3	Tension de surface des fondus de polymères . . . . .	71
4.3.1	Attraction spécifique des bouts de chaînes . . . . .	71
4.3.2	Tension de surface . . . . .	73
4.4	Tension de surface des solutions semi-diluées . . . . .	75
4.4.1	Structure de la couche pour une solution semi-diluée . . . . .	75
4.4.2	Tension de surface . . . . .	83
4.5	Comparaison avec les résultats expérimentaux . . . . .	85
4.5.1	Fondus de polymères . . . . .	87
4.5.2	Solutions semi-diluées . . . . .	89
4.6	Discussion et comparaison avec les précédentes théories . . . . .	93
4.7	Polymères fonctionnalisés à leurs bouts . . . . .	98
4.7.1	Thermodynamique d'adsorption des bouts de chaînes . . . . .	99
4.7.2	Influence de l'entropie des boucles . . . . .	102
4.8	Conclusion . . . . .	107

<b>5</b>	<b>Adsorption de polyélectrolytes</b>	<b>111</b>
5.1	Introduction . . . . .	111
5.2	Les différentes théories . . . . .	115
5.2.1	Approche en lois d'échelle . . . . .	116
5.2.2	Théorie de champ moyen . . . . .	118
5.3	Fonctionnelle en lois d'échelle appliquée aux polyélectrolytes . . . . .	122
5.3.1	Régime concentré ( $\Phi > \Phi_e$ ) . . . . .	122
5.3.2	Régime semi-dilué ( $\Phi = \Phi_b$ ) . . . . .	124
5.4	Structure de la couche adsorbée . . . . .	125
5.4.1	Région de compensation (1) . . . . .	126
5.4.2	Région intermédiaire (2) . . . . .	130
5.4.3	Région externe (3) . . . . .	133
5.5	Discussion . . . . .	135
5.5.1	Influence de $\sigma$ et $\Phi_b$ . . . . .	135
5.5.2	Inversion de charge pour les longues chaînes . . . . .	137
5.6	Conclusion . . . . .	137
<b>6</b>	<b>Brosses de polymères concaves</b>	<b>141</b>
6.1	Introduction . . . . .	141
6.2	Article . . . . .	144
<b>7</b>	<b>Connecteurs polymères mobiles</b>	<b>175</b>
7.1	Introduction . . . . .	175
7.2	Polymères connectant deux surfaces planes parallèles . . . . .	179
7.2.1	Diagramme des différents régimes . . . . .	180
7.3	Cas de deux objets rigides . . . . .	188
7.3.1	Equilibre de la couche de connecteurs : caractéristiques universelles . . . . .	188
7.3.2	Sphère connectée à un plan . . . . .	190
7.3.3	Sensibilité à la courbure . . . . .	200
7.3.4	Résumé . . . . .	202
7.4	Déformation d'un objet flexible . . . . .	204
7.4.1	Présentation du système . . . . .	204
7.4.2	Les équations d'équilibre . . . . .	206

## TABLE DES MATIÈRES

---

7.4.3	Solution des équations . . . . .	208
7.4.4	Energie d'adhésion . . . . .	209
7.4.5	Un couplage connecteurs/vésicule? . . . . .	211
7.5	Conclusion . . . . .	212
<b>Conclusion</b>		<b>213</b>
<b>A Solution exacte du profil de boucles</b>		<b>217</b>
<b>B Cas des solvants <math>\Theta</math> et «presque bons»</b>		<b>221</b>
<b>C Brosses de polyélectrolytes</b>		<b>225</b>
<b>Bibliographie</b>		<b>237</b>

# Introduction

Depuis une quarantaine d'années, les matériaux polymères ont envahi notre quotidien, que ce soit dans l'automobile, l'emballage, ou le textile. Mais au-delà de leur utilité pratique, les polymères, macromolécules formées de l'enchaînement de petites sous-unités monomères, omniprésents en biologie et au cœur de la «matière molle», font l'objet d'une recherche fondamentale et appliquée très active. Très diverses à la fois par leur composition, leur structure ou leur fonction, les chaînes polymères ont deux caractéristiques universelles qui font leur intérêt. Tout d'abord, ces macromolécules ont une taille intermédiaire entre celles des molécules simples et celles des objets colloïdaux. Elles sont ainsi utilisées dans le processus de stabilisation colloïdale. De plus, lorsqu'une chaîne polymère est étirée à ses deux bouts, elle a naturellement tendance à se retracter et à retrouver sa conformation en pelote. C'est la cause de l'élasticité de certains matériaux polymères tel le caoutchouc, constitué de longues chaînes reliées entre elles par un très petit nombre de liaisons covalentes. Cette forte susceptibilité trouve son origine dans le très grand nombre de degrés de liberté internes que constituent les différentes orientations possibles de chaque unité chimique.

La physique des polymères en solution est aujourd'hui comprise dans ses grandes lignes [47]. Naturellement la recherche académique s'est tournée vers l'étude des polymères aux interfaces [68]. Un problème important est celui de l'adsorption réversible : lorsqu'une solution de chaînes polymères linéaires, neutres, homogènes, est en contact avec une surface qui attire indifféremment tous les monomères, une couche de polymères adsorbés se forme. Hoeve et Silberberg ont proposé une description complète des polymères formant, à l'interface, de nombreuses boucles et queues [85, 146]. Mais trop détaillée, cette approche n'a pas permis d'obtenir des résultats généraux. La première description des couches de polymères adsorbés repose sur la théorie champ moyen, développée par Edwards dans les

## Introduction

---

années 60. Cette théorie utilise la relation profonde qui existe entre une conformation de chaîne et la trajectoire d'une particule quantique. Dans la limite de chaînes infinies [99], on résout l'équation d'Edwards et on obtient le profil de la fraction volumique en monomères près de la surface. Cette approche très générale s'applique pour d'autres types d'interfaces, tel l'interface séparant deux liquides polymères. Néanmoins, elle ne tient pas compte des corrélations entre monomères, importantes lorsque les chaînes sont dans un «bon solvant», et reste donc cantonnée au cas d'un solvant «académique», situation assez rare en pratique. De Gennes a proposé une autre approche possible, fondée sur une description de type «lois d'échelle» qui inclue les effets de solvant [48]. Basée sur la nature fractale des polymères, elle permet de déterminer les caractéristiques des couches, comme la taille de la couche en fonction de la taille des chaînes ou le profil de concentration dans la couche, qui ont été confirmées expérimentalement [14]. Guiselin a repris les notions de boucles et queues et a décrit la couche adsorbée comme un ensemble thermodynamique de boucles en interaction [80, 9]. Cette approche phénoménologique est facilement généralisable à tous les types de solvant. Parmi ces succès figure en premier plan la modélisation des couches adsorbées irréversiblement, mais incidemment, elle porte un nouveau regard sur le problème de l'adsorption réversible.

Formellement simple, cette approche permet de retrouver les résultats de De Gennes par minimisation d'une énergie libre effective, fonctionnelle de la distribution en taille des boucles. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à cette approche et deux questions nous ont paru importantes : l'approche de Guiselin peut-elle être le point de départ d'une théorie alternative à la théorie d'Edwards pour la description des polymères aux interfaces ? Quel est son potentiel d'application à d'autres problèmes ?

Après deux courts chapitres où nous introduisons un certain nombre de concepts indispensables sur les polymères aux interfaces, nous apportons un statut de théorie à l'approche initiée par Guiselin en la reliant à la physique statistique des polymères et en identifiant les approximations faites. Cela nous permet d'effectuer une comparaison précise de cette «théorie en lois d'échelle» avec la théorie champ moyen sur la question de l'adsorption réversible.

Nous poursuivons, dans le chapitre 4, en examinant la valeur de la fonctionnelle à l'équilibre. Cette question est importante d'un point de vue fondamental, car elle permet de valider les hypothèses faites lors de la formulation de l'énergie libre, que ce soit dans notre

théorie variationnelle mais aussi dans l'énergie libre de Lifshitz en champ moyen [110]. Naturellement, l'étude de la tension de surface des liquides polymères s'est imposée et l'utilisation de cette théorie pose une question portant sur la nature de l'interface. Elle met en avant le rôle joué par l'auto-organisation des chaînes à l'interface dans les propriétés tensio-actives de ces liquides et apporte une explication aux variations de la tension de surface avec la masse moléculaire des chaînes polymères observées expérimentalement.

Puis, dans le chapitre 5, nous avons développé cette approche en direction des systèmes chargés. Une modélisation de l'adsorption de polyélectrolytes sur une surface chargée à partir d'une solution semi-diluée (dans laquelle les chaînes s'enchevêtrent) est proposée. Bien qu'une étude complète de ces systèmes soit difficile avec une seule théorie, nous proposons une description du phénomène d'inversion de charge du substrat, d'une importance pratique considérable.

La question de l'influence de la géométrie concave de l'interface sur la structure d'une couche de polymères est abordée dans le chapitre 6. La première étape consiste à étudier le cas d'une «brosse de polymères» (chaînes greffées à leur extrémités sur une surface concave).

Par ailleurs, nos travaux sur les brosses se sont poursuivis en direction des connecteurs mobiles. Ces chaînes polymères sont greffées sur deux objets microscopiques et sont libres d'évoluer sur la surface des objets. L'aspect à la fois nouveau et ludique de ces systèmes nous a paru intéressant et nous les présentons, même si cette étude en est à ses débuts. Le chapitre 7 concerne ainsi la modélisation des propriétés adhésives de ce type de jonction.



## Introduction

---

# Chapitre 1

## Les chaînes polymères en solution

### 1.1 Chaînes longues et flexibles

Les chaînes polymères, plus couramment appelées polymères, sont des macromolécules formées d'une succession d'unités chimiques semblables, les monomères. Il existe une très grande variété de polymères, tant par leur forme que par leur composition. Ils peuvent être linéaires ou branchés. Parmi ces derniers, on distingue les polymères en étoile, les polymères en peigne et les polymères réticulés formant des amas de taille finie (le système est alors soluble, la solution s'appelle un sol) ou de taille «infinie» (formant un gel insoluble). Il existe également des polymères alternés, dont le plus simple, le «co-polymère diblock» est constitué de deux polymères chimiquement différents attachés par leur bout. Par la suite, nous ne considérons que les polymères les plus simples : une chaîne linéaire formée par la répétition de  $N$  monomères identiques. Le paramètre  $N$  est l'indice de polymérisation, il peut varier de quelques unités à plus d'un million. Pour les faibles valeurs de  $N$  ( $N \lesssim 10$ ), on parle d'oligomères. La Figure 1.1 représente les formules chimiques de quelques polymères usuels.

L'étude scientifique des polymères a montré, au cours du XX<sup>e</sup> siècle que, malgré la très grande variété de leurs compositions chimiques et de leurs propriétés physiques, les longues chaînes polymères se comportent de manière universelle. Cette universalité a permis d'en faire une description théorique en utilisant un nombre restreint de paramètres. Parmi ceux-ci figure la longueur de Kuhn, qui caractérise la flexibilité des chaînes [61, 165].

Deux monomères consécutifs de longueur  $l$  sont repérés par deux angles  $\theta$  et  $\varphi$  repré-

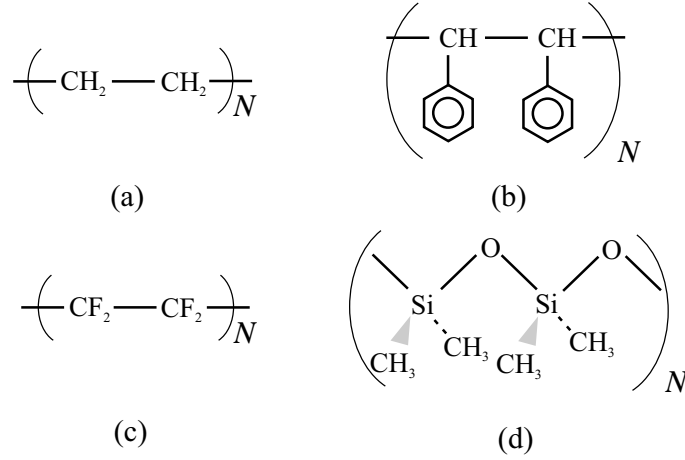


FIG. 1.1 – Formule chimique de quatre polymères : (a) polyéthylène (PE), (b) polystyrène, (c) polytétrafluoroéthylène (PTFE ou Teflon), (d) polydiméthylsiloxane (PDMS).

sentés sur la Figure 1.2. L'angle  $\theta$  est fixé par la liaison chimique, tandis que l'angle  $\varphi$  définit une configuration élémentaire. Certaines conformations sont énergétiquement plus favorables, comme les conformations *trans* et *gauche* dans le cas de d'une chaîne de carbones saturée. Plus généralement, on peut tracer une énergie de conformation dépendant de l'angle  $\varphi$  qui traduit la plus ou moins grande probabilité des différentes positions (Figure 1.2). Si l'énergie séparant deux conformations favorisées,  $\epsilon_1$ , est petite devant l'énergie thermique  $k_B T$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température, alors le polymère est flexible statiquement. De plus, si le saut en énergie  $\epsilon_2$  est de l'ordre de  $k_B T$ , le temps de vie d'une conformation particulière est très court (de l'ordre de  $10^{-9}$  seconde). Dans ce cas, le monomère explore toutes les valeurs de l'angle  $\varphi$ .

En repérant le  $i^{\text{e}}$  monomère de la chaîne par le vecteur  $\vec{r}_i$  et en définissant les vecteurs de lien (ou maillons)  $\vec{R}_i = \vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}$ , on définit le vecteur bout-à-bout  $\vec{R}_N = \sum_{i=1}^N \vec{R}_i$ . La distance moyenne bout-à-bout,  $\sqrt{\langle \vec{R}_N^2 \rangle}$ , d'un polymère d'indice de polymérisation  $N$  est donnée par

$$\langle \vec{R}_N^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} = \frac{Nl^2}{\tanh \left( \frac{l}{2l_p} \right)} \quad (1.1)$$

où l'on définit la longueur de persistance  $l_p$  du polymère comme

$$\cos \theta \equiv \exp(-l/l_p) \quad (1.2)$$

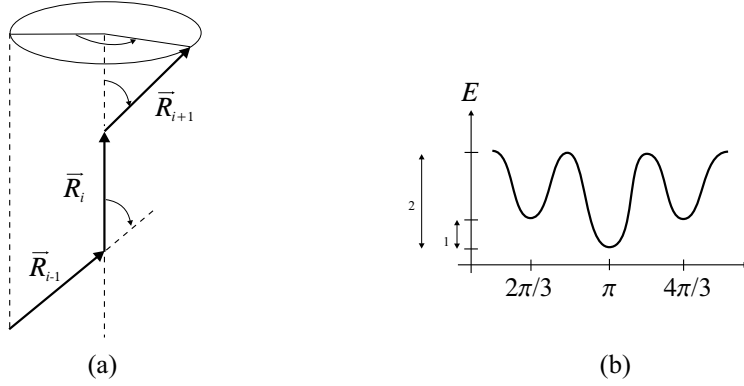


FIG. 1.2 – (a) Définition des angles  $\varphi$  et  $\theta$ , (b) allure de l'énergie de conformation.

Lorsque  $\theta = 0$ ,  $l_p$  est infinie et le polymère est un bâtonnet rigide. Pour  $\theta = \pi/2$ , la longueur de persistance est nulle, le polymère est alors complètement flexible. Dans le cas intermédiaire, le polymère est dit semi-flexible.

En renormalisant  $l$  et  $N$ , il est possible de se ramener à une chaîne flexible. On définit la longueur de Kuhn comme  $l_K = C_\infty l = l / \tanh\left(\frac{l}{2l_p}\right)$  et on redéfinit l'indice de polymérisation comme  $N' = N \frac{l}{l_K}$ . Le polymère suit alors une marche aléatoire Gaussienne de pas de longueur fixée,  $l_K$

$$\langle \vec{R}_N^2 \rangle = N' l_K^2 \quad (1.3)$$

Dans le cas où  $\theta$  est petit, la longueur de Kuhn est  $l_K \simeq 2l_p$ . Cette propriété de comportement aléatoire est caractéristique d'un système dont les interactions sont à courte portée : les interactions entre monomères sont limitées aux plus proches voisins. Si on se place à une échelle supérieure à la portée de ces interactions, les unités répétitives ne se voient plus et la chaîne suit une marche au hasard.

Par la suite, il nous suffira de considérer des polymères totalement flexibles constitués de  $N$  monomères, de taille définie par la longueur de Kuhn notée dorénavant  $a$ .

Nous avons vu qu'une définition naturelle de la taille d'un polymère est la distance carré moyenne bout à bout,  $\sqrt{\langle \vec{R}_N^2 \rangle}$ . Les expériences telles que la diffusion de la lumière, permettent, en revanche, la mesure du rayon de giration d'une chaîne. Il est défini par

$$R_g^2 \equiv \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j} \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \rangle$$

$$R_g^2 \simeq \frac{1}{6}Na^2 \quad (N \gg 1) \quad (1.4)$$

Ainsi, la distance moyenne bout-à-bout (1.1) et le rayon de giration (1.4) ne diffèrent que d'un facteur numérique. Par la suite, nous les confondrons et nous écrirons  $R \cong aN^{1/2}$  pour une chaîne Gaussienne.

## 1.2 Chaîne unique

A présent, nous présentons quelques modèles théoriques décrivant le comportement d'une chaîne unique. Tout d'abord, nous nous intéressons au modèle le plus simple : le modèle de la chaîne idéale, aussi appelée chaîne Gaussienne (ou Brownienne). Les caractéristiques de ce modèle ne se retrouvent en réalité que pour un polymère dans un solvant très particulier et, en général, le solvant entourant la chaîne modifie qualitativement ce comportement. Mais il est important à la fois conceptuellement et historiquement. Nous présentons ensuite le cas d'une chaîne dans un bon solvant. Enfin, nous considérons quelques situations où la chaîne est contrainte.

### 1.2.1 Chaîne idéale

Le modèle le plus simple est celui d'une chaîne sans interactions où les monomères ne se «voient» pas. Le comportement de cette chaîne fantôme est alors totalement aléatoire. On définit la fonction de distribution des vecteurs bout-à-bout  $\vec{R}_N$  par  $G(\vec{R}; N)$ . Il s'agit du poids associé à la configuration de la chaîne  $\{\vec{R}_N\}$ , c'est-à-dire telle que le vecteur reliant le 1<sup>er</sup> maillon et le  $N^e$  soit  $\vec{R}$ . La loi de probabilité correspondante est

$$P(\vec{R}; N) = \frac{G(\vec{R}; N)}{Z} \quad (1.5)$$

où  $Z = \int G(\vec{R}, N) d\vec{R}$  est la fonction de partition de la chaîne.

Ainsi,  $P(\vec{R}; N)$  représente la probabilité qu'une marche aléatoire de  $N$  pas ait un vecteur bout-à-bout  $\vec{R}$ . On peut évaluer  $P(\vec{R}; N)$  dans la limite  $N \rightarrow \infty$ , avec le théorème de limite centrale [77, 165]

$$P(\vec{R}; N) = \left( \frac{3}{2\pi a^2 N} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3}{2} \frac{\vec{R}^2}{a^2 N} \right) \quad (1.6)$$

Nous remarquons que  $P(\vec{R}; N)$  ne dépend que de la longueur  $R$ . Les deux premiers moments sont :

$$\langle \vec{R} \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle \vec{R}^2 \rangle = Na^2 \quad (1.7)$$

où  $\langle \vec{R}^n \rangle = \int P(\vec{R}, N) \vec{R}^n d\vec{R}$ .

### Passage au continu

En passant à la limite continue, la «trajectoire» décrite par le polymère est une courbe  $\vec{r}(n)$  où  $n$  est l'indice curviligne le long de la courbe. La probabilité de distribution  $P(\vec{R}; N)$  est alors une mesure de Wiener [61]

$$P\{\vec{r}(n)\} \delta \vec{r}(n) = \mathcal{D}\{\vec{r}(n)\} \exp \left[ -\frac{3}{2a^2} \int_0^N \left( \frac{d\vec{r}}{dn} \right)^2 dn \right] \quad (1.8)$$

où les «chemins»  $\vec{r}(n)$  sont définis par  $\vec{r}(0) = \vec{r}_0$  et  $\vec{r}(N) = \vec{r}_N$ . La fonction de partition  $Z$  est donnée par une intégrale sur tous les chemins  $\vec{r}(n)$  avec un poids de Boltzmann

$$Z(N) = \int_0^\infty d\vec{r}_0 \int_0^\infty d\vec{r}_N \int \mathcal{D}\{\vec{r}(n)\} \exp \left[ -\frac{H\{\vec{r}(n)\}}{k_B T} \right] \quad (1.9)$$

où

$$H(\vec{r}(n)) = \frac{3k_B T}{2a^2} \int_0^N \left( \frac{d\vec{r}}{dn} \right)^2 dn \quad (1.10)$$

Le Hamiltonien effectif  $H$  est celui d'un système constitué d'une série de ressorts, matérialisés par les maillons de taille  $a$ , de constante de raideur  $k = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{a^2}$ . Par analogie, on sait que la chaîne de  $N$  maillons sera un ressort de constante de raideur  $K = \frac{k}{N} = \frac{3k_B T}{2Na^2}$ .

L'énergie libre d'un polymère dont la distance entre les deux extrémités est fixée à  $R$  est donc égale à

$$\begin{aligned} F(R) &= F(0) + \frac{3}{2} k_B T \frac{R^2}{Na^2} \\ &= F(0) + \frac{3}{2} k_B T \frac{R^2}{R_G^2} \end{aligned} \quad (1.11)$$

où l'on note le rayon naturel ou Gaussien  $R_G = N^{1/2}a$ . Cette énergie libre est purement entropique et s'obtient également par la formule  $F(R) = -k_B T \ln G(\vec{R}; N)$ .

### Equation de diffusion

Il est utile d'introduire une distribution réduite de la chaîne polymère  $G(\vec{R}', \vec{R}; N)$ , obtenue en sélectionnant les configurations telles que  $\vec{r}_0 = \vec{R}'$  et  $\vec{r}_N = \vec{R}$ . Autrement dit,  $G$  est la distribution de probabilité telle que la chaîne ait un bout en  $\vec{R}'$  et l'autre en  $\vec{R}$ . C'est donc aussi, dans un langage de mécanique quantique, le propagateur qui décrit les trajectoires d'une particule se propageant d'un point  $\vec{R}'$  à un point  $\vec{R}$  en un «temps»  $N$ . Cette analogie est importante, car elle permet d'adapter simplement les résultats de mécanique quantique et du mouvement Brownien aux chaînes polymères.

Si le polymère est soumis à un potentiel **exterieur**,  $V(\vec{r})$ , alors le Hamiltonien (1.10) se réécrit

$$H(\vec{r}(n)) = \int_0^N \left[ \frac{3k_B T}{2a^2} \left( \frac{d\vec{r}}{dn} \right)^2 + V(\vec{r}(n)) \right] dn \quad (1.12)$$

En particulier, le propagateur  $G(\vec{R}', \vec{R}; N)$  obeit à l'équation de diffusion suivante [77]

$$\left[ \frac{\partial}{\partial N} - \frac{a^2}{6} \nabla_{\vec{R}}^2 + V(\vec{R}) \right] G(\vec{R}', \vec{R}; N) = \delta(N) \delta(\vec{R} - \vec{R}') \quad (1.13)$$

Ainsi,  $G(\vec{R}', \vec{R}; N)$  est la fonction de Green de l'équation de diffusion avec une «constante de diffusion»  $D = a^2/6$ . La particule Brownienne est initialement à  $\vec{R}'$  au temps  $N = 0$ .

Ce résultat est évidemment dû au fait que le processus est Markovien, c'est-à-dire que  $G(\vec{R}', \vec{R}; N)$  a la propriété de convolution suivante :

$$G(\vec{R}', \vec{R}''; N + M) = \int G(\vec{R}', \vec{R}; N) G(\vec{R}, \vec{R}''; M) d\vec{R} \quad (1.14)$$

### 1.2.2 Chaîne réelle

Le modèle de la chaîne fantôme, dans lequel les maillons sont supposés indépendants, n'a qu'un intérêt théorique limité, car en réalité, une chaîne matérielle est formée de maillons occupant un certain volume dans l'espace. Les maillons de la chaîne ne peuvent s'interpénétrer et cette exclusion, ou effet de volume exclu, entraîne une modification de la statistique des chaînes. De Gennes a montré que lorsque le nombre de maillons est très grand, le comportement de la chaîne devient universel, l'influence de la micro-structure ne se faisant sentir que globalement [47]. De façon plus précise, on peut écrire l'extension de la chaîne pour de grandes valeurs de  $N$  :

$$R \simeq \ell N^\nu \quad (1.15)$$

où l'exposant  $\nu$  est compris entre  $1/2$  et  $1$ . Le cas  $\nu = 1/2$  correspond à la chaîne Brownienne, tandis que  $\nu = 1$  est le cas d'une chaîne rigide. Ainsi, l'effet de volume exclu conduit à un gonflement de la chaîne. La longueur  $\ell$  est, quant à elle, déterminée par la micro-structure chimique et les interactions à courte portée.

La formule (1.15) a ceci de particulier qu'il s'agit d'une loi de puissance. Ce n'est pas un hasard. En effet, tous les polymères totalement flexibles ont une caractéristique commune : quelle que soit l'échelle à laquelle nous les observons, nous retrouvons la même structure, il s'agit donc d'une **invariance d'échelle**. Ce phénomène d'autosimilarité est très spécifique des **objets fractals** [39]. Or, les seules fonctions mathématiques respectant l'invariance d'échelle sont les lois de puissance, telles que l'éq. (1.15), puisqu'elles ne contiennent aucune longueur caractéristique. Ces lois sont nommées de façon abrégée **lois d'échelle**. Par la suite, dans toutes les équations de type lois d'échelle, nous insisterons sur les lois de puissance et nous omettrons les coefficients numériques provenant soit de coefficients de renormalisation tels le paramètre  $C_\infty$ , soit de fonctions sans dimensions. Dans tous les cas, ces coefficients numériques sont de l'ordre de l'unité.

### Qualité de solvant

A cet effet de volume géométriquement exclu s'ajoute l'influence du solvant qui entoure la chaîne. En effet, dans la réalité, une chaîne est toujours en contact avec d'autres espèces chimiques, souvent différentes. On associe les énergies  $\chi_{ss}$ ,  $\chi_{mm}$  et  $\chi_{sm}$  aux contacts respectifs solvant-solvant, monomère-monomère et solvant-monomère. Ces énergies ont pour origine les interactions de van der Waals qui sont toujours attractives. Dans une solution, le contact d'une molécule de solvant avec un monomère est donc caractérisé par le paramètre de Flory-Huggins [76]

$$\chi = \frac{\chi_{sm} - \frac{1}{2}\chi_{ss} - \frac{1}{2}\chi_{mm}}{k_B T} \quad (1.16)$$

Ce paramètre est positif ou nul, ce qui signifie que l'incompatibilité chimique entre les monomères et les molécules de solvant résulte en une attraction effective entre les monomères. Cette attraction entre monomères contre-balance dans une certaine mesure les effets de volume exclu. Ces deux effets contraires sont caractérisés par le paramètre de volume exclu,  $v$ , qui est défini, en champ moyen, comme le coefficient du Viriel dans le développement de la pression osmotique en puissances de la fraction volumique en monomères,  $\Phi$ , pour



## Chapitre 1. Les chaînes polymères en solution

---

des solutions diluées

$$\Pi = \frac{k_B T}{a^3} \left( \frac{\Phi}{N} + \frac{1}{2} \frac{v}{a^3} \Phi^2 + \dots \right) \quad (1.17)$$

Le paramètre  $v$  représente le volume effectif d'un monomère. L'identification de ce paramètre avec la théorie de Flory-Huggins conduit à

$$v = (1 - 2\chi)a^3 \quad (1.18)$$

Expérimentalement, ce paramètre est contrôlé par la température de la solution,  $T$ , et il existe une température  $\Theta$  pour laquelle le paramètre de volume exclu s'annule,  $v = 0$ . On distingue deux qualités de solvant :

- Le **bon solvant** est caractérisé par  $v > 0$ . L'interaction effective entre deux monomères est alors répulsive et la chaîne est «gonflée».
- Lorsque  $v < 0$ , on parle de **mauvais solvant**. Les monomères s'attirent, formant ainsi un globule partiellement effondré.

Les interactions monomère-solvant augmentent avec la température pour les mélanges usuels. A la température particulière  $\Theta$ , l'attraction de van der Waals entre monomères et la répulsion stérique se compensent exactement. Dans ce cas, la chaîne est idéale en première approximation, le modèle de la chaîne Gaussienne est alors pertinent.

Dans le cas où les molécules de solvant sont de même nature chimique que les monomères (par exemple un liquide de monomères), le paramètre de Flory s'annule,  $\chi = 0$ , et seul l'effet du volume géométriquement exclu subsiste,  $v = a^3$ . On parle alors de solvant athermique ou athermal.

Nous traitons dans un premier temps le cas d'une chaîne en bon solvant. Dans ce cas, la détermination de l'extension d'une chaîne est un problème théorique très complexe. En effet, pour tenir compte de la répulsion effective des monomères, il faut prendre en compte toutes les corrélations entre monomères d'une même chaîne. On ne peut le faire que dans le cadre d'une analogie avec les phénomènes critiques, montrée par de Gennes en 1972 [41], conduisant à un calcul de renormalisation [79, 61]. La valeur de l'exposant critique  $\nu$ , calculé par cette méthode est  $\nu = 0.588 \pm 0.001$ . Ces calculs sont extraordinairement complexes et ne peuvent être appliqués que dans des situations physiques exceptionnelles. Nous présentons ici un calcul fait par Flory [76] dans l'**approximation de champ moyen**, c'est-à-dire en ignorant les corrélations entre monomères. Ce calcul, bien que basé sur des hypothèses fortes, donne, presque par miracle, une très bonne estimation de l'exposant  $\nu$ .

### Argument de Flory

L'énergie d'une chaîne de taille  $R$  s'écrit comme la somme de deux termes,  $F(R) = F_{ent} + F_{int}$  où  $F_{ent}$  est l'énergie élastique du polymère et  $F_{int}$  est l'énergie d'interaction entre les monomères. L'idée de Flory consiste à évaluer  $F_{el}$  pour une chaîne idéale et  $F_{int}$  en champ moyen. Cette dernière est égale à une énergie de l'ordre de  $k_B T$  par contact. Pour une chaîne, il y a  $N\Phi$  contacts où  $\Phi$  est la fraction volumique *moyenne* en monomères,  $\Phi = v \frac{N}{R^3}$ . Ainsi

$$\frac{F(R)}{k_B T} \cong \frac{R^2}{Na^2} + v \frac{N^2}{R^3} \quad (1.19)$$

Cette énergie est minimisée pour le rayon de Flory

$$R_F \cong a \left( \frac{v}{a^3} \right)^{1/5} N^{3/5} \quad (1.20)$$

Dans le cas d'un solvant athermique, on retrouve bien le résultat (1.15) avec  $\nu = 3/5$ . Cette valeur, bien qu'obtenue dans l'approximation de champ moyen, est très proche de 0.588 et de celle obtenue par des simulations numériques. Les lois d'échelle pour l'extension  $R$  sont donc correctes, mais pas pour l'énergie libre. En effet, l'énergie est énormément surestimée, car les corrélations sont négligées. Le succès du résultat (1.20) est en fait dû à une sorte de «compensation» des deux approximations [47]. Dans la suite, nous prendrons la formule de Flory (1.20) pour l'extension d'une chaîne en bon solvant.

### Cas $\chi > 0$

Lorsque  $\chi$  est positif, les interactions de volume exclu sont en partie compensées par les interactions avec le solvant, et le paramètre de volume exclu est  $v < a^3$ . Nous traitons tout d'abord le cas  $v \approx 0$ . Le terme d'interaction à 2 corps devient négligeable et il faut prendre en compte le terme suivant dans le développement du Viriel (1.17), lié aux interactions à 3 corps (terme en  $\Phi^3$  dans le développement). L'énergie s'écrit alors

$$\frac{F(R)}{k_B T} \cong \frac{R^2}{Na^2} + wN \frac{N^2}{R^6} \quad (1.21)$$

Le deuxième coefficient du viriel  $w$  traduit l'interaction effective entre trois monomères lorsqu'ils se rencontrent. En général, il vaut  $w = a^6$  indépendamment des conditions de solvant. L'extension de la chaîne s'obtient en minimisant l'éq. (1.21) et on obtient  $R_G \cong$

## Chapitre 1. Les chaînes polymères en solution

---

$aN^{1/2}$ . Ce résultat est valable tant que  $R_F < R_G$ , c'est-à-dire d'après éq. (1.20)

$$v < \frac{a^3}{N^{1/2}} \quad (1.22)$$

Lorsque le solvant est bon mais pas athermique ( $a^3N^{-1/2} < v < a^3$ ), l'extension de la chaîne, donnée par l'éq. (1.20), est comprise entre  $aN^{3/5}$  et  $aN^{1/2}$ . Ce résultat peut être retrouvé géométriquement en termes de corrélations spatiales. Si on considère une portion de chaîne ( $g_B$  monomères) suffisamment petite, d'après (1.22) celle-ci a alors un comportement idéal. La valeur maximale de  $g_B$  est  $g_B^{1/2} = a^3/v$ . Ces brins de monomères constituent des **blobs thermiques**, l'énergie due aux interactions de volume exclu dans un blob étant de l'ordre de l'énergie thermique  $k_B T$ . Pour des échelles de longueur inférieures à la taille du blob

$$r_B \simeq a g_B^{1/2} \simeq \frac{a^4}{v} \quad (1.23)$$

les interactions à 2 corps sont négligeables devant les interactions à 3 corps, tandis que pour des échelles de longueur supérieures à  $r_B$ , les interactions de volume exclu entre deux blobs Gaussiens sont de l'ordre de  $k_B T$ , l'ensemble de la chaîne suivant alors une marche auto-évitante dont chaque pas est constitué d'un blob Gaussien

$$R_F \simeq r_B \left( \frac{N}{g_B} \right)^{3/5} \simeq a(1 - 2\chi)^{1/5} N^{3/5} \quad (1.24)$$

Nous retombons bien sur l'éq. (1.20).

Lorsque la température est en dessous de  $\Theta$ , le paramètre de volume exclu  $v$  devient négatif et les interactions entre monomères deviennent attractives. Le polymère forme alors un globule effondré, dont la taille est donnée par l'équilibre entre les interactions à 2 corps et à 3 corps, l'élasticité étant négligeable :

$$R \simeq a(2\chi - 1)^{-1/3} N^{1/3} < R_G \quad (1.25)$$

Ici encore, on peut définir des blobs thermiques constitués par un segment de la chaîne pour lequel les interactions attractives sont négligeables. Il contient  $g \simeq -v/a^3$  monomères et sa taille est  $r \simeq a g^{1/2}$ . La structure de la chaîne est celle d'un empilement compact de ces blobs  $R \simeq r(N/g)^{1/3}$ , ce qui conduit à bien l'éq. (1.25).

### 1.2.3 Chaîne contrainte

Dans bien des situations, une chaîne n'est pas libre mais soumise à une contrainte : par exemple, soumise à une traction à ses deux bouts, confinée dans un espace plus petit que sa taille à l'équilibre ou au contact d'une interface. Dans tous ces cas, la chaîne subit une perte entropique, car les configurations accessibles sont restreintes. L'augmentation de l'énergie libre de la chaîne sera donc de l'ordre de l'énergie thermique par «degré de liberté» contraint. Nous discutons dans cette partie le cas d'une traction et celui d'une chaîne confinée dans un tube [47].

#### Chaîne étirée

Supposons qu'une chaîne en bon solvant soit tractée à ses deux bouts par une force d'intensité  $f$  (Figure 1.3). Nous cherchons la relation entre l'extension,  $L$ , de la chaîne et la force,  $f$ . Il se trouve que le résultat peut se trouver très simplement grâce à un raisonnement d'échelle dû à Pincus [127, 47]. Deux longueurs apparaissent dans le problème : le rayon de Flory  $R_F$  et la longueur  $\Lambda = k_B T / f$ . Le polymère étant un objet fractal, la relation entre l'élongation  $L$  et la force  $f$  est du type

$$L = R_F \varphi_f \left( \frac{R_F}{\Lambda} \right) \quad (1.26)$$

où  $\varphi_f(x)$  est une fonction sans dimension. Pour des faibles forces, l'extension  $L$  est proportionnelle à  $f$  et  $\varphi_f(x \rightarrow 0) \simeq x$

$$L \simeq \frac{R_F^2}{k_B T} f \quad (1.27)$$

Pour les fortes tractions,  $L > R_F$ , l'élongation est proportionnelle à  $N$ . En effet, le cas limite est lorsque tous les monomères sont étirés :  $\Lambda = a$  soit  $f = k_B T / a$ . La fonction  $\varphi_f$  s'écrit alors  $\varphi_f(x \rightarrow \infty) \simeq x^{m_f}$  avec  $m_f = 2/3$ . et l'élongation est

$$L \simeq a N \left( \frac{a f}{k_B T} \right)^{2/3} \quad (1.28)$$

Cette relation peut être réinterprétée de la façon suivante. La chaîne adopte une conformation typique, constituée d'un empilement de blobs de taille  $\Lambda$  (Figure 1.3) :

- à petite échelle ( $r < \Lambda$ ), la chaîne n'est pas perturbée, la force  $f$  n'étant qu'une faible perturbation pour l'entropie de configuration et le nombre de monomères est relié à

## Chapitre 1. Les chaînes polymères en solution

la taille du blob par

$$\Lambda \simeq ag^{3/5} \quad (1.29)$$

- à grande échelle ( $r > \Lambda$ ), les blobs sont alignés dans la direction de l'élongation.

Le coût énergétique d'origine entropique dû à cet étirement est égal au travail de la force  $f$  lors de l'étirement de la chaîne à l'équilibre mécanique, soit

$$F(L) = F(R_F) + \int_{R_F}^L f(x) dx \simeq k_B T \frac{N}{g} \quad (1.30)$$

Cela correspond donc à un décompte d'une énergie  $k_B T$  par blob. Cet «Ansatz» qui consiste à attribuer  $k_B T$  *par blob* se retrouve dans toutes les situations où le nombre de configurations accessibles pour la chaîne est restreint. En effet, nous pouvons considérer que, à l'intérieur d'un blob, les monomères ne «sentent» pas l'action de la force extérieure. Seul le monomère situé à la frontière du blob perd ses degrés de liberté d'orientation car il est «obligé» de se diriger vers l'extrémité fixée. Un degré de liberté par blob est donc contraint.

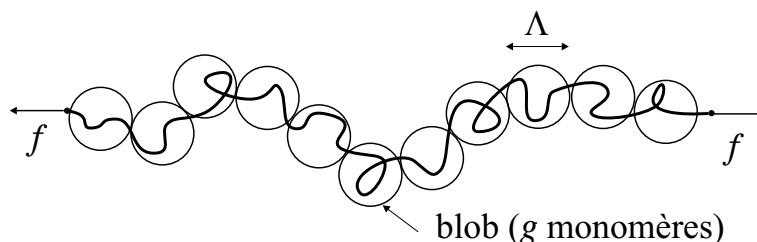


FIG. 1.3 – Un polymère soumis à une traction  $f$  se divise en une série de blobs de taille  $\Lambda$ .

Dans le plan perpendiculaire à la force, les blobs n'interagissent pas et la projection de la chaîne de blobs est idéale. Ainsi

$$R_{\perp} \simeq \left(\frac{N}{g}\right)^{1/2} \Lambda \simeq N^{1/2} a \left(\frac{k_B T}{af}\right)^{1/6} \quad (1.31)$$

Les fluctuations latérales sont donc réduites.

### Chaîne confinée

Supposons qu'une chaîne en bon solvant soit confinée dans un tube de taille  $D$ . Quelle est l'énergie de confinement ? Les deux échelles de longueur étant  $R_F$  et  $D$ , on peut encore

une fois écrire l'énergie comme

$$F_{conf}(D) \simeq k_B T \varphi_c \left( \frac{R_F}{D} \right) \quad (1.32)$$

où  $\varphi_c(x)$  est une fonction sans dimension. Dans la limite où  $x = 1$ , la chaîne n'est plus confinée et  $\varphi_c(x = 1) \simeq 1$ . De plus lorsque  $D \rightarrow a$ , l'énergie est proportionnelle au nombre de monomères  $N$ . Ces deux limites sont bien vérifiées par une loi de puissance  $\varphi_c(x) \simeq x^m$  avec  $m = 5/3$  :

$$F(D) \simeq k_B T N \left( \frac{a}{D} \right)^{5/3} \simeq k_B T \frac{N}{g} \quad (1.33)$$

Le nombre de monomères  $g$  est fixé par  $D \simeq a g^{3/5}$ . On retrouve donc une vision géométrique en termes de blobs de taille  $D$ , représentée Figure 1.4. Le confinement a le même effet que la force de traction de Pincus, à ceci près que la taille du polymère est  $R_{||} \simeq \frac{N}{g} D$ .

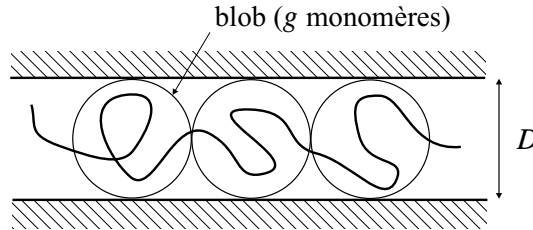


FIG. 1.4 – Chaîne confinée dans un tube de diamètre  $D$ .

### 1.3 Plusieurs chaînes

Les polymères ne se trouvent que très rarement isolés. Que se passe-t-il lorsque l'on se trouve avec un ensemble de chaînes en solution ? On distingue trois régimes :

- dilué,
- semi-dilué,
- concentré.

Lorsqu'une solution constituée de chaînes polymères en bon solvant est diluée (faible fraction volumique en monomères  $\Phi$ ), les chaînes sont indépendantes et elles peuvent être considérées comme des chaînes uniques isolées. La solution constituée de pelotes de taille  $R_F$  peut être alors comparée à un gaz parfait de sphères dures. Nous pouvons définir une

fraction volumique de recouvrement  $\Phi^*$  correspondant à la situation où les pelotes commencent à se recouvrir. Le seuil  $\Phi^*$  est alors comparable à la concentration à l'intérieur d'une pelote

$$\Phi^* \cong \frac{a^3 N}{R_F^3} \simeq N^{-4/5} \quad (1.34)$$

### 1.3.1 Solutions semi-diluées

Pour des fractions volumiques  $\Phi > \Phi^*$ , les interactions entre monomères de différentes chaînes deviennent nombreuses. Un calcul semblable à celui de Flory pour le cas d'une chaîne unique est possible (théorie de Flory-Huggins [74, 87]). Cependant, les fluctuations de concentrations sont très importantes et une étude en champ moyen serait quantitativement fautive. Pour déterminer les interactions il est indispensable d'avoir recours aux lois d'échelle, en particulier pour la pression osmotique  $\Pi$ . Celle-ci s'écrit

$$\Pi = \frac{k_B T}{a^3} \frac{\Phi}{N} f\left(\frac{\Phi}{\Phi^*}\right) \quad (1.35)$$

où  $f(x)$  est une fonction sans dimension qui suit les limites suivantes :

- lorsque  $x \rightarrow 0$  (solution diluée),  $f = 1 + \text{constante } x$  ;
- pour les grands  $x$ , les propriétés locales de la solution doivent être indépendantes de  $N$  et ne dépendre que de  $\Phi$ . Localement, on ne peut pas faire de distinction entre une solution de chaînes de taille  $N$  et une seule chaîne infinie remplissant tout le volume.

Ainsi,  $f(x \rightarrow \infty) \simeq x^m$  avec  $m = 5/4$  et la pression osmotique suit la loi de des Cloiseaux

$$\Pi \simeq \frac{k_B T}{a^3} \Phi^{9/4} \quad (1.36)$$

Les éqs. (1.35) et (1.36) ont été démontrées [61, 60] par des calculs de renormalisation et confirmées expérimentalement [37].

Une image géométrique en termes de blobs peut être associée à ces lois d'échelle, comme sur la Figure 1.5. Les polymères enchevêtrés forment un «filet» dont la maille a une taille moyenne,  $\xi$ , qui est la longueur caractéristique de la solution. Elle est en fait la longueur de corrélation des interactions monomère-monomère et sa dépendance avec  $\Phi$  peut être estimée selon l'argument d'échelle suivant. A la fraction volumique  $\Phi^*$ , elle est comparable à la taille d'une pelote  $R_F$ . Elle s'écrit donc

$$\xi(\Phi) = R_F \left(\frac{\Phi^*}{\Phi}\right)^{m_\xi} \quad (1.37)$$

Cette longueur de corrélation doit être indépendante de  $N$ , ce qui conduit à  $m_\xi = 3/4$  et

$$\xi \simeq a\Phi^{-3/4} \quad (1.38)$$

On retrouve bien  $\xi = a$  pour  $\Phi = 1$ . La chaîne peut être visualisée comme une succession de blobs (blobs de concentration ou blobs Daoud) de taille  $\xi$  [37]. A l'intérieur du blob, la chaîne est isolée et le nombre de monomères au sein d'un blob est  $g$  tel que  $\xi \simeq ag^{3/5}$ . La concentration à l'intérieur du blob est  $g/\xi^3 \simeq \Phi/a^3$  ce qui signifie que la solution est constituée d'un système dense de blobs en contact. Dans un solvant athermique, la chaîne est donc soumise à une contrainte de volume et en attribuant une énergie  $k_B T$  par blob, nous exprimons la pression osmotique (énergie volumique) comme

$$\Pi \simeq \frac{k_B T}{\xi^3} \quad (1.39)$$

En utilisant (1.38), nous retrouvons la loi (1.36).

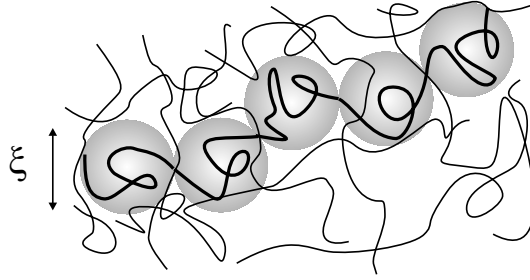


FIG. 1.5 – Représentation d'une chaîne et de la longueur de corrélation  $\xi$  dans une solution semi-diluée.

Aux échelles supérieures à  $\xi$ , la solution est une solution dense de chaînes de blobs. Nous nous retrouvons dans la même situation que dans un fondu de polymères (pas de solvant), pourvu que l'on renormalise l'unité de monomère ainsi que sa taille selon

$$n \rightarrow \frac{n}{g} \quad a \rightarrow \xi \quad (1.40)$$

Nous montrons dans la partie suivante que la statistique de la chaîne est alors Gaussienne [37]

$$R_{sd} \simeq \left(\frac{N}{g}\right)^{1/2} \quad \xi \simeq aN^{1/2}\Phi^{-1/8} \quad (1.41)$$



### 1.3.2 Solutions concentrées

Lorsque la fraction volumique  $\Phi$  est proche de 1, la solution de polymère est dite concentrée. Dans le cas d'un fondu de polymères, où  $\Phi = 1$  (pas de solvant) et d'un liquide incompressible, les fluctuations de concentration sont nulles et on peut montrer que le polymère suit une marche aléatoire Gaussienne à toutes les échelles :

$$R \simeq aN^{1/2} \quad (1.42)$$

Ce résultat étonnant, dû à Flory [75], peut se comprendre qualitativement de la façon suivante. Les interactions entre monomères d'une même chaîne, responsables du gonflement de la chaîne isolée, sont ici écrantées par les chaînes qui l'entourent. Celles-ci exercent la même force mais cette fois-ci dirigée vers la chaîne considérée. La force nette est nulle et la chaîne est idéale.

Pour le comprendre formellement, Edwards a appliqué l'approximation dite de la phase aléatoire (RPA), valable pour de faibles fluctuations de concentration (de valeur moyenne  $c$ ) dans le cas des solutions concentrées [68]. La fonction de corrélation de paire s'écrit alors

$$g(r) = \langle c(r)c(0) \rangle - c^2 = \frac{3c}{\pi a^2 r} \exp\left(-\frac{r}{\xi_E}\right) \quad (1.43)$$

où

$$\xi_E = \frac{a}{\sqrt{12vc}} \quad (1.44)$$

est la longueur de corrélation d'Edwards. L'expression (1.43) est la signature d'un écrantage des interactions de volume exclu et la chaîne a donc un comportement idéal aux échelles supérieures à  $\xi_E$ .

## Chapitre 2

# Les polymères aux interfaces

Les suspensions colloïdales, constituées de particules solides de l'ordre du  $\mu\text{m}$  en solution, sont omniprésentes tant dans la nature (argiles) que dans le monde industriel (encres, peintures, etc.). Or, très généralement, les particules solides en suspension s'agrègent irrémédiablement en quelques heures sous l'effet des interactions attractives de van der Waals. Il y a deux remèdes pour pallier cette instabilité : la force de répulsion Coulombienne et la force de répulsion stérique. La première idée développée pour contrecarrer ces interactions a été d'utiliser la force de répulsion Coulombienne. L'étude des objets mésoscopiques chargés en suspension dans un électrolyte a conduit à la théorie D.L.V.O. [160]. La deuxième solution consiste à recouvrir les colloïdes de polymères. En effet, les polymères sont des objets dont la taille est voisine de celle des objets colloïdaux et nous avons vu au chapitre 1 que le confinement d'un polymère entre deux surfaces solides coûte une énergie relativement importante. Ainsi, par répulsion stérique, les suspensions de colloïdes enduits de polymères sont stabilisées. Ce procédé est couramment utilisé dans la production des encres et des peintures.

Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur les situations où les polymères sont présents aux interfaces. Deux cas de figure peuvent se présenter : soit la surface est attractive pour les monomères, soit la surface repousse les monomères, selon, par exemple le signe des interactions de van der Waals entre les monomères et le substrat. Dans le premier cas, les polymères sont adsorbés de façon homogène, dans le second, on force leur présence à l'interface en les greffant par un de leur bout. L'ancre peut être une liaison covalente ou un groupe de monomères chimiquement différents ayant une grande affinité avec la surface.

Nous traitons dans une première partie les couches denses de polymères greffés, les «brosses» de polymères, puis nous présentons la structure de couches de polymères adsorbées.

## 2.1 Broses de polymères

### 2.1.1 Modèle Alexander-de Gennes

Lorsque des chaînes sont greffées sur une surface de façon peu dense, elles n'interagissent pas et se comportent quasiment comme des chaînes greffées isolées. On a coutume d'appeler ce régime le *régime champignon*. En première approximation, elles ne sont pas affectées par la présence de la surface et leur hauteur moyenne est de l'ordre de  $R_F$  (Figure 2.1). Si  $\sigma$  est la densité surfacique de greffage moyenne (en unités  $a^2$ ), alors la distance moyenne séparant deux chaînes est  $D \simeq a\sigma^{-1/2}$ . Lorsque celle-ci diminue, les chaînes commencent à se rencontrer dès que  $D \sim R_F$ , soit pour des densités de greffage de l'ordre de

$$\sigma^* \equiv \frac{a^2}{R_F^2} \simeq N^{-6/5} \quad (2.1)$$

Un autre comportement apparaît alors, les chaînes s'étirent dans la direction perpendiculaire à la surface sous l'action de la pression osmotique. Celle-ci est contre-balancée par la force élastique tendant à ramener les chaînes vers la surface. Alexander [4] et de Gennes [42] ont proposé une description simple de la brosse de polymères dans ce régime étiré.

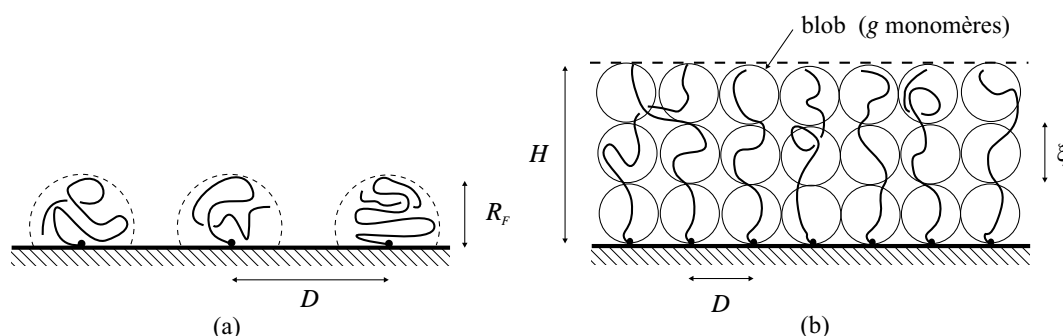


FIG. 2.1 – (a) Régime champignon (b) Régime brosse

Ils supposent que la fraction volumique,  $\Phi$ , est constante à l'intérieur de la brosse, les

extrémités libres des chaînes étant fixées sur un plan fictif, parallèle à la surface et situé à une distance  $H$ . La fraction volumique est

$$\Phi = \frac{aN\sigma}{H} \quad (2.2)$$

Pour déterminer l'extension de la brosse, un calcul semblable à celui de Flory pour une chaîne isolée peut être conduit. L'énergie libre par chaîne s'écrit alors

$$\begin{aligned} \frac{F_{ch}}{k_B T} &\simeq N\Phi + \frac{H^2}{R_G^2} \\ &\simeq \frac{aN^2\sigma}{H} + \frac{H^2}{a^2 N} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Cette énergie est minimisée pour

$$H \simeq aN\sigma^{1/3} \quad (2.4)$$

qui est l'extension de la brosse à l'équilibre. On remarque que les chaînes sont étirées, puisque  $H$  est linéaire en  $N$ . D'après les éqs. (2.2) et (2.4) la concentration à l'intérieur de la brosse est fixée par la densité de greffage selon  $\Phi \simeq \sigma^{2/3}$ .

La structure de la brosse est déterminée par analogie avec les solutions semi-diluées. Chaque polymère est décrit comme une chaîne de blobs étirée perpendiculairement à la surface, comme représenté sur la Figure 2.1. Du fait du volume exclu, les blobs ne se recouvrent pas et leur taille  $\xi$  est égale à  $D$ . Ainsi

$$\xi \simeq ag^{3/5} \simeq D \simeq \sigma^{-1/2} \quad (2.5)$$

et à l'équilibre, on retrouve  $H \simeq \frac{N}{g}\xi$ . L'énergie est

$$F_{ch} \simeq k_B T \frac{N}{g} \simeq k_B T N \sigma^{5/6} \quad (2.6)$$

un résultat différent de l'énergie (2.3) évaluée avec l'éq. (2.4) qui conduirait à  $F_{ch} \simeq k_B T N \sigma^{2/3}$ . Cette dernière énergie est surévaluée, car les corrélations sont négligées. L'extension latérale de la chaîne de blobs est celle d'une marche idéale  $R_{sd}$ , donnée par l'éq. (1.41).

### 2.1.2 Théorie classique

L'idée consistant à «fixer» toutes les extrémités des chaînes à la frontière de la brosse dans le modèle Alexander-de Gennes est une hypothèse forte. Si elle est relâchée, les bouts

## Chapitre 2. Les polymères aux interfaces

---

de chaîne libres se répartissent dans toute la brosse et l'on attend un profil de fraction volumique non constant. Une telle description des brosses a été présentée en 1988, parallèlement par Milner, Witten et Cates [121, 122] et Skvortsov *et al.* [152]. Pour ce faire, ils introduisent un champ auto-cohérent  $V(z)$  qui ne dépend que de la distance à la paroi  $z$  et qui rend compte des interactions de volume exclu. Dans l'approximation de champ moyen, cette approximation n'étant pas essentielle [122],  $V$  est proportionnel à la fraction volumique moyenne dans la couche

$$V(z) = v\Phi(z) \quad (2.7)$$

Nous retombons alors sur le problème d'une chaîne idéale soumise à un potentiel «extérieur»,  $V$ , décrit par une intégrale de chemin telle que l'éq. (1.9). Il n'en reste pas moins que le calcul est difficile, car le potentiel  $V$  doit être déterminé de manière auto-cohérente. Cependant, les chaînes étant étirées, elles ne fluctuent que très peu et il est possible de simplifier cette intégrale en ne retenant que le **chemin classique**, comme l'a montré Semenov dans le cas d'un fondu de polymères [142]. Dans cette limite, la «particule» effective qui décrit la trajectoire  $z(n)$  matérialisée par le polymère, n'est plus diffusive, mais classique, dans un potentiel  $-V$ . Cette trajectoire est donc solution de l'équation du mouvement de Newton

$$\frac{d^2z}{dn^2} = -\frac{dV}{dz} \quad (2.8)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes : la particule part de l'altitude  $z_0$  quelconque (l'extrémité de la chaîne), l'absence de tension est équivalente à une condition de vitesse nulle. Par ailleurs, la chaîne étant greffée à la paroi, la particule arrive à l'altitude  $z = 0$  en un temps fixé égal à  $N$  et ce quel que soit  $z_0$ . Cette **condition d'isochronie** (*equal time argument*) implique que le potentiel est celui d'un oscillateur harmonique centré en  $z = 0$  et de période  $4N$ . Ainsi, la fraction volumique, déterminée d'après (2.7), admet un profil parabolique (Figure 2.2) :

$$\Phi(z) = \frac{3\pi^2}{8N^2a^2}(H^2 - z^2) \quad (2.9)$$

L'épaisseur de la brosse est

$$H = \left(\frac{4}{\pi^2}\right)^{1/3} a(v\sigma)^{1/3}N \quad (2.10)$$

Notons que la dépendance de l'extension  $H$  avec les paramètres  $\sigma$  et  $N$  est identique à celle de l'approche Alexander-de Gennes. Cela n'est pas surprenant puisque l'équation (2.8)

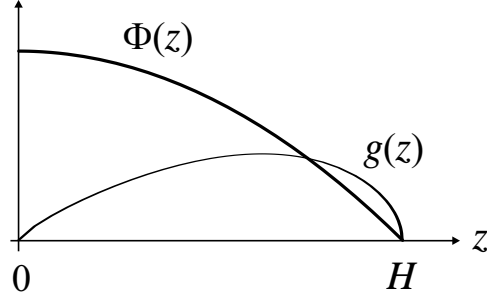


FIG. 2.2 – Allure de la fraction volumique,  $\Phi(z)$ , et de la distribution des bouts de chaînes,  $g(z)$ , dans la théorie classique.

traduit l'équilibre local entre l'élasticité de la chaîne et les interactions de volume exclu, faisant intervenir les mêmes ingrédients que dans l'approche d'Alexander. Nous définissons la distribution des bouts de chaînes  $g(z_0)$ , telle que  $g(z_0)dz_0$  est la probabilité que l'extrémité libre de la chaîne soit dans l'intervalle  $[z_0, z_0 + dz_0]$ . Elle est reliée à la fraction volumique par

$$\Phi(z) = a\sigma \int_z^H \frac{g(z_0)}{e(z, z_0)} dz_0 \quad (2.11)$$

où  $e(z, z_0) = |\frac{dz}{dn}|$  est l'extension locale de la chaîne, ce qui conduit à

$$g(z_0) = \frac{3\pi^2}{4N^3\sigma a^3} z_0 \sqrt{H^2 - z_0^2} \quad (2.12)$$

représenté Figure 2.2.

### Théorie classique pour des chaînes non infiniment étirées

Dans une étude plus complète faite par Netz et Schick [125], une dérivation systématique de la théorie classique des brosses de polymères conduit à l'énergie par unité de surface :

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{v}{2a^6} \int_0^\infty \Phi^2(z) dz + \sigma \int_0^\infty dz_0 g(z_0) \int_0^{z_0} \frac{3}{2a^2} e(z, z_0) dz + \sigma \int_0^\infty g(z_0) \ln[g(z_0)] dz_0 \quad (2.13)$$

où le premier terme tient compte des interactions à 2 corps, le deuxième correspond à l'énergie élastique des chaînes et le troisième terme est l'entropie associée à la distribution des bouts de chaînes. Les chemins classiques sont entièrement déterminés par les fonctions

## Chapitre 2. Les polymères aux interfaces

---

$e(z, z_0)$  et  $g(z_0)$  avec la contrainte d'isochronie

$$\int_0^\infty \frac{dz_0}{e(z, z_0)} = N \quad (2.14)$$

Un argument simple montre que les deux premiers termes de l'éq. (2.13) varient comme  $N(v\sigma)^{5/3}$  tandis que  $\int g(z_0) \ln g(z_0) dz_0 \sim 1$ . Ainsi, on peut introduire le paramètre sans dimension  $\beta \cong N(v\sigma)^{2/3}$  qui permet de quantifier l'étirement des chaînes [125]. Dans la limite d'étirement fort ( $\beta \gg 1$ ), la contribution entropique dans (2.13) est négligeable.

Cependant, ce terme entropique a une signification physique : il tient compte du fait qu'en général, il y a une tension à l'extrémité des chaînes :

$$e(z_0, z_0) = -\frac{1}{2\beta} \frac{d \ln g(z_0)}{dz_0} \quad (2.15)$$

et d'un point de vue conceptuel, il est important. Par ailleurs, ce terme joue un rôle dans le contexte de la dynamique d'adsorption de brosses [98] et des fondus de copolymères [118]. On trouve que cette tension est négligeable dans la limite  $\beta \rightarrow \infty$ , mais expérimentalement, les plus grandes valeurs de  $\beta$  accessibles sont de l'ordre de 20 [123]. Le profil  $\Phi(z)$  dévie fortement du profil parabolique lorsque  $\beta$  diminue, car l'entropie tend à disperser les extrémités des chaînes. L'étude numérique des conformations des chaînes dans l'approximation du champ auto-cohérent vérifie la plupart des résultats de la théorie classique, mais montre que les fluctuations des chaînes autour de l'étirement infini sont responsables d'une déplétion des monomères près de la surface [125].

### 2.1.3 Cas d'une surface convexe : le modèle Daoud-Cotton

Par la suite, nous serons amenés à discuter l'effet de la géométrie sur la structure des brosses de polymères et il est utile de considérer le cas de la géométrie convexe. La théorie classique appliquée à cette géométrie aboutit à une distribution des bouts de chaînes comportant une zone d'exclusion au voisinage de la surface. Les bouts de chaînes sont donc repoussés par la surface et la théorie classique ne s'applique plus pour les fortes courbures. En effet, la géométrie accorde plus de volume loin de la surface, où les interactions de volume exclu sont plus faibles. Une force osmotique éloigne donc les extrémités des chaînes de la surface. Au fur et à mesure que la surface se courbe, les bouts de chaînes se concentrent en bordure de la brosse et l'approche d'Alexander-de Gennes devient, en revanche, de plus en plus pertinente.

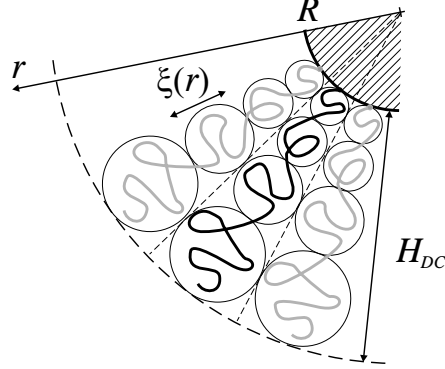


FIG. 2.3 – Conformation d’une brosse convexe selon la description de Daoud-Cotton. La taille des blobs est proportionnelle à la distance à la surface.

Nous traitons dans cette partie, le cas d’une brosse de polymères ( $f$  chaînes) greffés sur une sphère de rayon  $R$ . La sphère modélise par exemple un colloïde. Daoud et Cotton ont initialement proposé ce modèle pour les polymères étoilés [36]. La densité de greffage est  $\sigma \simeq f/R^2$ . Ici encore, on traite la brosse par analogie avec une solution semi-diluée (modèle Alexander-de Gennes généralisé), où la taille du blob,  $\xi(r)$  ( $r$  étant la distance radiale à la surface), est déterminée par la distance entre les chaînes. Cependant, alors que la densité de greffage locale était constante le long de l’axe  $z$  dans le cas plan, elle décroît dans le cas d’une surface sphérique, selon  $\sigma(r) \simeq f/r^2$ . La taille des blobs définie par  $\xi(r) \simeq \sigma(r)^{-1/2}$  est donc

$$\xi(r) \simeq \frac{r}{f^{1/2}} \quad (2.16)$$

A l’intérieur d’un blob, le segment de chaîne est gonflé. Le nombre de monomères  $g(r)$  est donc fixé par la relation  $\xi(r) \simeq ag(r)^{3/5}$ . Les blobs de taille  $\xi(r)$  recouvrent de façon dense et sans s’interpénétrer la sphère de rayon  $r$ . Ainsi la fraction volumique locale en monomères est celle d’un blob et

$$\Phi(r) \simeq \frac{ag(r)}{\xi(r)^3} \simeq \left( \frac{af^{1/2}}{r} \right)^{4/3} \quad (2.17)$$

Ces blobs s’empilent dans la direction radiale (Figure 2.3). L’extension de la brosse,  $H_{DC}$ , est évaluée *via* la conservation du nombre de monomères  $Nfa^3 = \int_0^{H_{DC}} \Phi(r)dr$ , ce qui



conduit à

$$H_{DC} \simeq a f^{1/5} N^{3/5} \quad (2.18)$$

Comme toujours, on détermine l'énergie par chaîne en attribuant une énergie  $k_B T$  par blob, soit

$$F_{DC} \simeq k_B T \int_R^{R+H_{DC}} \frac{dr}{\xi(r)} \simeq k_B T f^{1/2} \ln \left( 1 + \frac{a f^{1/5} N^{3/5}}{R} \right) \quad (2.19)$$

Les brosses sphériques ont donc une énergie plus faible que les brosses planes. On peut le comprendre : le volume accessible aux chaînes est plus important, les interactions de volume exclu sont donc moindres.

## 2.2 Adsorption de polymères

Nous avons décrit dans la partie précédente les brosses de polymères constituées de chaînes étirées. Cette configuration a permis une description analytique des trajectoires, car la fonction de partition d'une chaîne est grandement simplifiée. Dans le cas de l'adsorption homogène des chaînes sur une surface, le problème est *a priori* plus complexe. Les chaînes ne sont pas étirées mais la présence de la surface perturbe à la fois les configurations accessibles et l'énergie des chaînes.

Cette partie est consacrée à l'étude théorique de l'adsorption de polymères à partir d'une solution semi-diluée. L'étude statistique d'une chaîne isolée adsorbée a été l'objet de nombreux travaux dans les années 60. Hoeve et Silberberg distinguent les **boucles**, les **trains** et les **queues** [146, 147, 148, 149, 85, 86] (Figure 2.4). Les boucles sont constituées par les portions de chaîne situées entre deux monomères en contact avec la surface, les trains désignent les sections de chaînes complètement adsorbées sur la surface, tandis que les queues sont les portions terminales de la chaîne, situées entre un bout libre et le plus proche monomère en contact avec la surface. Partant de cette distinction, Hoeve et Silberberg ont utilisé un modèle mathématique sur réseau et décrit l'organisation microscopique d'une chaîne adsorbée. Cependant, ces calculs combinatoires deviennent rapidement très complexes lorsqu'on considère plusieurs chaînes.

Assez naturellement, la théorie s'est donc orientée vers une description plus mésoscopique, analogue à celle utilisée dans la théorie des liquides simples. Dans cette approche, une méthode, développée par Edwards lors de l'étude de la chaîne unique, consiste à introduire

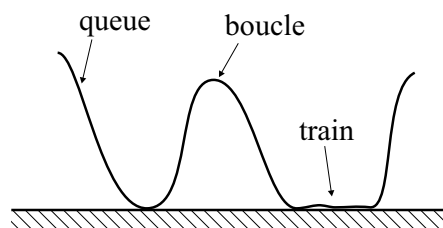


FIG. 2.4 – Lorsqu’une chaîne polymère s’adsorbe sur une surface, elle forme des boucles, des trains et des queues.

les interactions à 2 corps à l’aide d’un potentiel auto-cohérent [66, 67]. Nous présentons tout d’abord cette théorie de champ moyen dans l’approximation du fondamental dominant, qui utilise les résultats de la mécanique quantique pour résoudre le problème de l’attraction [99] et de la répulsion [94] par une surface. Nous développons cette théorie en détail pour deux raisons : d’une part, elle permet de faire un parallèle entre les liquides simples aux interfaces et les solutions de polymères, d’autre part, une comparaison précise sera faite entre cette théorie et l’approche développée dans cette thèse. Puis, nous décrivons brièvement l’étude faite par de Gennes sur l’adsorption de polymères à l’aide de lois d’échelle en utilisant un remarquable argument géométrique [48]. Enfin nous reviendrons sur la description des couches adsorbées en termes de boucles et queues développée avec les travaux de Semenov et Joanny qui ont développé la théorie de champ moyen au-delà de l’approximation du fondamental dominant [144].

### 2.2.1 Champ auto-cohérent

Nous considérons un ensemble de  $p$  chaînes polymères interagissant *via* les interactions à 2 corps répulsives (cas d’un bon solvant). Le Hamiltonien (1.10), initialement écrit pour une chaîne Gaussienne, se transforme ici en

$$H\{\vec{r}_i\} = \frac{3k_B T}{2a^2} \sum_i \int_0^N \left( \frac{d\vec{r}_i}{dn} \right)^2 dn + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int_0^N dn \int_0^N dn' V(\vec{r}_i(n) - \vec{r}_j(n')) \quad (2.20)$$

Mais le calcul exact du propagateur associé  $G(\vec{R}, \vec{R}'; N)$  est impossible et il faut avoir recours à des calculs de renormalisation dans la limite  $N \rightarrow \infty$  pour aller plus avant avec ce Hamiltonien [61]. L’idée d’Edwards consiste à remplacer le second terme de (2.20) par

## Chapitre 2. Les polymères aux interfaces

analogie avec l'approximation de Hartree-Fock, en

$$H\{\vec{r}_i\} = \frac{3k_B T}{2a^2} \sum_i \int_0^N \left( \frac{d\vec{r}_i}{dn} \right)^2 dn + \sum_i \int_0^N V_{SCF}(\vec{r}_i(n)) dn \quad (2.21)$$

où  $V_{SCF}$  est un potentiel auto-cohérent. L'intérêt de cette approximation est que  $V_{SCF}$  joue alors le rôle d'un potentiel extérieur. De plus, la fonction de partition du système total est factorisée en  $p$  fois la fonction de partition d'une chaîne. Le Hamiltonien (2.21) définit un propagateur approximé pour une chaîne,  $G_{SCF}(\vec{R}, \vec{R}'; N)$ , qui suit un processus Markovien. Ainsi,  $G_{SCF}(\vec{R}, \vec{R}'; N)$  vérifie l'équation de diffusion suivante

$$\left[ \frac{\partial}{\partial N} - \frac{a^2}{6} \nabla_{\vec{R}}^2 + V_{SCF}(\vec{R}) \right] G_{SCF}(\vec{R}, \vec{R}'; N) = \delta(N) \delta(\vec{R} - \vec{R}') \quad (2.22)$$

Le potentiel  $V_{SCF}$  est alors déterminé de façon auto-cohérente en choisissant la meilleure approximation de  $G(\vec{R}, \vec{R}'; N)$ , que l'on peut écrire sous la forme symbolique [66, 77]

$$V_{SCF} = \mathcal{F}\{G_{SCF}\} \quad (2.23)$$

La solution du problème est donc donnée par le point fixe solution des équations (2.22) et (2.23).

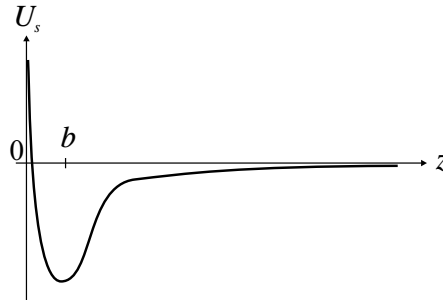


FIG. 2.5 – Allure du potentiel  $U_s(z)$  exercé par la surface sur les monomères. La distance  $b$  est de l'ordre de la longueur d'un monomère  $a$ .

Dans le cas particulier qui nous intéresse, il nous faut superposer au potentiel auto-cohérent  $V_{SCF}$ , le potentiel  $U_s$  dû aux interactions entre les monomères et la surface. Puisqu'il ne dépend que de la distance à la paroi  $z$ , comme schématisé sur la Figure 2.5, le problème devient uni-dimensionnel et l'équation (2.22) se réécrit plus simplement

$$\left[ \frac{\partial}{\partial N} - \frac{a^2}{6} \frac{d^2}{dz^2} + V_{SCF}(z) + U_s(z) \right] G_{SCF}(z, z'; N) = \delta(N) \delta(z - z') \quad (2.24)$$

Dans les directions parallèles à la surface, les chaînes ont une extension Gaussienne.

Dans l'approximation du champ auto-cohérent, il n'y a pas de corrélations entre la première portion de longueur  $n$  et la seconde de longueur  $N - n$  (processus Markovien), la fonction de partition associée à la chaîne telle que  $z(0) = x$ ,  $z(N) = y$  et  $z(n) = z$  est donc  $G_{SCF}(x, z; n) G_{SCF}(z, y; N - n)$  (Figure 2.6). Ainsi, la fraction volumique moyenne, définie par  $\Phi(z) = \sum_i^p \int_0^N \langle \delta(z - z_i(n)) \rangle dn$ , s'écrit

$$\Phi(z) = \sum_i^p \int_0^N dn \frac{\int dx \int dy G_{SCF}(x, z; n) G_{SCF}(z, y; N - n)}{\int dx \int dy G_{SCF}(x, y; N)} \quad (2.25)$$

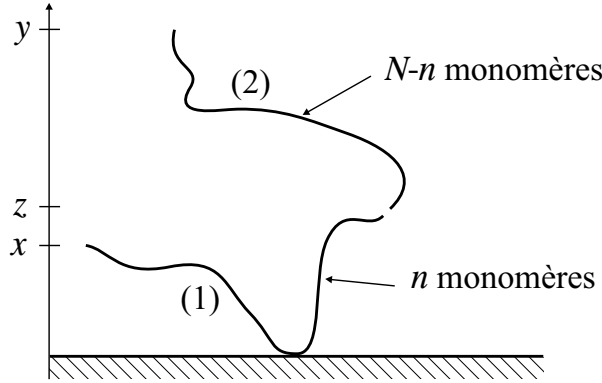


FIG. 2.6 – Dans l'approximation du champ auto-cohérent, la fonction de partition associée à une chaîne ayant pour un  $n$  donné,  $z(0) = x$ ,  $z(N) = y$  et  $z(n) = z$  est  $G_{SCF1}(x, z; n) G_{SCF2}(z, y; N - n)$ .

### Approximation de l'état fondamental dominant

L'équation (2.24) est l'analogue d'une équation de Schrödinger dépendant du temps [47]. La solution générale de cette équation s'écrit sous la forme

$$G_{SCF}(z, z'; N) = \sum_k \psi_k(z) \psi_{-k}(z') \exp(-N E_k) \quad (2.26)$$

où les fonctions propres  $\psi_k$ , associées aux énergies  $E_k$  (valeurs propres) sont les solutions de l'équation

$$\left[ -\frac{a^2}{6} \frac{d^2}{dz^2} + V_{SCF}(z) + U_s(z) \right] \psi_k(z) = E_k \psi_k(z) \quad (2.27)$$

## Chapitre 2. Les polymères aux interfaces

---

Puisque la surface est attractive, il existe un état lié d'énergie négative  $-|E_0|$  correspondant à l'état fondamental et les autres énergies  $E_k$  forment un spectre continu correspondant à des états non-liés. Dans le développement en fonctions propres (2.26), le facteur  $\exp[|E_0|N]$  conduit à un poids maximal pour la fonction d'onde  $\psi_0$  décrivant l'état fondamental. Pour les très longues chaînes ( $N \rightarrow \infty$ ), on ne garde que le terme  $k = 0$  ce qui permet d'approcher la fraction volumique (2.25) par la relation simple

$$\Phi(z) \cong pN|\psi_0(z)|^2 \quad (2.28)$$

L'énergie libre du système total, définie par  $F = -k_B T \ln Z$ , où  $Z = \left( \int dx \int dy G_{SCF}(x, y; N) \right)^p$  est la fonction de partition, s'approxime en  $F \cong k_B T p N |E_0|$ . Or, l'énergie  $E_0$  peut s'écrire comme une fonctionnelle de  $\psi_0$  (équ. (2.27)) et donc de  $\Phi(z)$ , d'après (2.28) :

$$\begin{aligned} F\{\Phi\} &= E\{\Phi\} - TS\{\Phi\} \\ &= k_B T \int_0^\infty dz \left\{ [U_s(z) + V_{SCF}(z)] \Phi(z) + \frac{a^2}{24\Phi(z)} \left( \frac{d\Phi}{dz} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Le premier terme est l'énergie interne du système inhomogène constitué, d'une part, des interactions entre les monomères et la surface ( $U_s$ ) et, d'autre part, des interactions entre monomères ( $V_{SCF}$ ).

Le champ moléculaire  $V_{SCF}(z)$  est tel que la fraction volumique en monomères à l'altitude  $z$  soit  $\Phi(z)$ . Il est estimé à partir des propriétés d'une solution de monomères. La connectivité des chaînes (mémoire linéaire) est donc négligée dans l'énergie interne du système. En pratique, il est déterminé à partir du potentiel chimique des monomères  $\mu$  dans la solution. Les modèles utilisés sont soit la théorie de Flory-Huggins sur réseau [75, 47], soit le développement du Viriel pour les gaz réels et les liquides [31]. Dans l'approximation de champ moyen, on obtient  $V_{SCF}(z) = v\Phi(z)$ . Cette approximation n'est pourtant pas justifiée dans le cas de liquides de polymères dont les fluctuations de concentrations sont très importantes. Cependant, elle permet des calculs analytiques et numériques.

Le second terme de (2.29) est d'origine entropique. Il est relié de façon indirecte à la connectivité des chaînes. Il est dû à la diminution de l'entropie conformationnelle lorsque la solution est perturbée par la surface et devient inhomogène. Ce terme en gradient carré n'est valable que pour des variations de  $\Phi(z)$  sur des distances typiques grandes devant  $a$ . Le profil  $\Phi(z)$  est déterminé de façon auto-cohérente par minimisation de (2.29) selon

$$\frac{\delta F\{\Phi\}}{\delta \Phi(z)} = 0 \quad (2.30)$$

ce qui conduit à une équation sur  $\Phi(z)$  analogue à (2.27).

L'équation (2.29) soulève plusieurs remarques.

*a)* L'énergie (2.29) a été dérivée en premier par I. Lifshitz pour l'étude de la transition pelote-globule [110, 109]. Il s'agit formellement, d'un *principe variationnel* [61], l'approximation consistant à imposer *a priori* à la fraction volumique d'avoir en chaque point  $\vec{r}$  une valeur donnée  $\Phi(\vec{r})$  et que l'énergie libre du système est entièrement déterminée par la fonction  $\Phi(\vec{r})$ . De plus, il est supposé implicitement que cette fonction est lentement variable.

*b)* Il existe une analogie entre l'équation (2.29) et la théorie de la fonctionnelle de la densité pour les liquides simples inhomogènes [72]. En effet, selon cette théorie, l'énergie libre peut s'écrire sous la même forme dans le cas de fluctuations de concentration de grandes longueurs d'onde et de faibles amplitudes. Cette théorie a alors été appliquée avec succès au calcul de la tension de surface de liquides simples par Cahn et Hilliard [30]. La fonctionnelle (2.29) appliquée aux solutions de polymères aux interfaces a d'ailleurs pris le nom de Widom-Cahn-de Gennes. Cependant le terme en gradient carré n'a pas la même origine : dans le cas de la théorie de Cahn-Hilliard, il est lié aux interactions entre molécules de type van der Waals, alors que dans le cas des polymères il s'agit d'un terme purement entropique lié à la connectivité des chaînes. Le terme de Cahn-Hilliard se rajoute à l'équation (2.29), mais on peut montrer qu'il est négligeable devant le terme entropique pour les longues chaînes [43].

*c)* Enfin, dans le cas des solutions concentrées, l'énergie (2.29) peut être dérivée en RPA [47]. Elle n'est valide que pour des inhomogénéités de faibles amplitudes, les approximations étant alors mieux contrôlées [84].

### Profil de concentration

Retournons au cas d'une surface attractive dans l'approximation de champ moyen. Ce calcul a été fait par Jones et Richmond en 1976 [99].

En toute rigueur, dans une description continue, la fraction volumique doit atteindre continuellement la valeur  $\Phi(z = 0) = 0$  à la surface, car le terme en gradient carré interdit les sauts de concentrations. Mais dans ce cas, il faudrait connaître précisément le potentiel

## Chapitre 2. Les polymères aux interfaces

---

de surface,  $U_s$ , auquel sont soumis les monomères, ainsi que les détails microscopiques de la structure de la surface. C'est un programme souvent inaccessible et c'est pourquoi de Gennes a proposé de modéliser le potentiel  $U_s$  par un puit de potentiel de largeur, quelques unités monomériques, et son effet se réduit essentiellement à imposer une condition de bord du type

$$\frac{1}{\psi_0} \frac{d\psi_0}{dz} \Big|_{z=b} = -\kappa(T) \quad (2.31)$$

où  $b \simeq a$  et  $\kappa(T)$  est positif dans le cas de l'adsorption. Il s'annule pour une température critique, notée  $T^*$ , associée à la transition adsorption-désorption [69, 40]. Ceci revient à modéliser le potentiel par une distribution de Dirac  $U_s(z) = -\gamma_1 b \delta(z - b)$  où  $b \simeq a$  (interactions à très courte portée).

Le système à résoudre est alors ( $\psi(z) \equiv \psi_0(z)$ )

$$\frac{a^2}{6} \frac{d^2\psi}{dz^2} = (v\psi^2 - \varepsilon)\psi(z) \quad (2.32)$$

$$\frac{a^2}{6} \frac{d\psi}{dz} \Big|_{z=b} = -\frac{\gamma_1}{k_B T} b \psi_s \quad (2.33)$$

Avec ces notations, on a  $\kappa = \frac{6b\gamma_1}{a^2 k_B T}$ . Loin de la surface, la solution n'est pas perturbée et  $\psi(z) = \psi_b$ , donc d'après (2.32),  $\varepsilon = v\psi_b^2 = v\Phi_b$ . En intégrant (2.32) une fois on obtient

$$\frac{a^2}{6} \left( \frac{d\psi}{dz} \right)^2 = \frac{1}{2} v (\psi(z)^2 - \psi_b^2)^2 \quad (2.34)$$

La solution de (2.34) est

$$\Phi(z) = \Phi_b \coth^2 \left( \frac{z + d}{\xi_E} \right) \quad (2.35)$$

où  $\xi_E = a/\sqrt{3v\Phi_b}$  est la longueur de corrélation d'Edwards caractérisant la décroissance exponentielle des fluctuations de concentration dans la solution. La solution (2.35) est représentée sur la Figure 2.7. La longueur  $d$  est déterminée par la condition de bord (2.33)

$$\frac{1}{2} \sinh \left( \frac{2d}{\xi_E} \right) = \frac{a^2 k_B T}{6\gamma_1 b \xi_E} \quad (2.36)$$

Dans le cas de l'adsorption forte,  $d \ll \xi_E$ , on a  $d = \frac{a^2 k_B T}{6\gamma_1 b}$ , qui est la taille d'une chaîne isolée adsorbée ( $d$  est indépendant de  $\Phi_b$ ). On peut distinguer trois régimes (Figure 2.7) :

- Près de la surface ( $z \sim b$ ), le profil dépend des détails des interactions à courte portée. Cette région n'est pas universelle. Dans cette approximation, on suppose la fraction volumique constante  $\psi(z=0) = \psi_s \gg \psi_b$ .

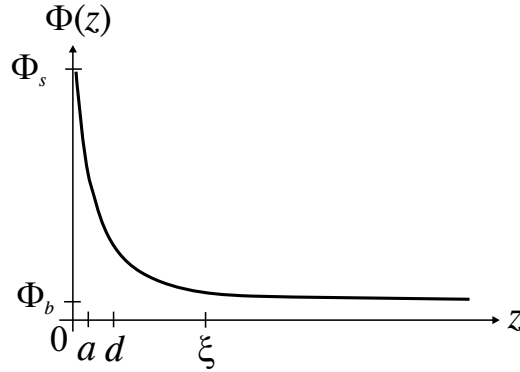


FIG. 2.7 – *Profil, en champ moyen, de la fraction volumique dans une couche adsorbée à partir d'une solution semi-diluée.*

- Dans la région centrale ( $d \ll z \ll \xi_E$ ), le profil de concentration est auto-similaire (universel), d'après (2.35), il décroît géométriquement comme

$$\Phi(z) \simeq \Phi_b \left( \frac{\xi_E}{z} \right)^2 \sim \frac{1}{z^2} \quad (2.37)$$

- Dans la région distale ( $z \gg \xi_E$ ), la fraction volumique décroît exponentiellement vers sa valeur dans la solution,  $\Phi_b$ .

Il est intéressant de noter que l'extension Gaussienne d'un polymère,  $R_G$ , n'apparaît pas dans ce calcul. La raison en est que l'approximation du fondamental dominant est valable pour  $N \rightarrow \infty$  et il n'y a donc aucune dépendance en  $N$  dans cette approche. En particulier, il n'y a aucun moyen de déterminer l'extension de l'interface pour  $N$  fini en champ moyen (sauf si  $\Phi_b = 0$ ), et l'on est obligé d'avoir recours à un argument physique. Comme l'a suggéré de Gennes [50], l'extension d'une couche adsorbée est de l'ordre de la taille naturelle d'un polymère libre en solution. Cela a été conforté par des expériences mesurant le rayon hydrodynamique de sphères solides, enduites par une couche adsorbée de polymères, en fonction de la masse moléculaire des chaînes [50]. Ces expériences ont été faites pour des polymères adsorbés en bon solvant dont nous présentons l'approche théorique dans la partie suivante.



### 2.2.2 Approche en lois d'échelle

Contrairement au cas des chaînes greffées, pour lesquelles l'étirement restreint leurs fluctuations latérales, les chaînes adsorbées sont assez peu perturbées par la surface. Dans une solution semi-diluée, l'épaisseur de la couche est de l'ordre du rayon naturel d'une chaîne. La couche est diffuse et les fluctuations de concentration sont importantes. L'approche en champ moyen décrite dans la partie 2.2.1 n'est donc pas très fiable. De Gennes a proposé un argument de lois d'échelle pour déterminer la structure d'une couche adsorbée [44, 45, 48]. L'idée de départ est issue de la compréhension des solutions semi-diluées : les chaînes s'enchevêtrent et forment un filet dont la taille des mailles est  $\xi_b \sim \Phi_b^{-3/4}$ . Puisque dans le cas de l'adsorption, la concentration augmente près de la surface, il s'agit d'une solution semi-diluée dont la concentration varie avec  $z$ . De Gennes définit alors une longueur de corrélation des interactions de volume exclu  $\xi(z)$  par

$$\xi(z) \sim \Phi(z)^{-3/4} \quad (2.38)$$

Comme il n'y a pas de longueur caractéristique dans le problème autre que la distance  $z$  à la surface,  $\xi(z)$  varie comme  $z$  :

$$\xi(z) \simeq z \quad (2.39)$$

Ainsi les polymères forment un «filet auto-similaire» représenté Figure 2.8, dont la taille locale des mailles est  $\xi(z)$ . D'après (2.38) et (2.39), on obtient le profil de concentration

$$\Phi(z) \simeq \left(\frac{a}{z}\right)^{4/3} \quad (2.40)$$

Ce profil est valable, dans le cas d'une adsorption forte, pour  $a < z < R_F \simeq aN^{3/5}$ . Il a été confirmé par des expériences de diffusion de neutrons [14] et de réflectivité de neutrons [104, 82]. Les lois d'échelle peuvent également être appliquées pour décrire la zone proximale, ce qui conduit à un profil qui n'est plus constant mais qui varie comme  $\Phi(z) \simeq \Phi_s(a/z)^m$  pour  $a < z < d \simeq \gamma_1^{-1}$  près de la transition adsorption/désorption. L'exposant critique  $m$  est proche de  $1/3$  dans le cas d'un bon solvant [69, 53].

### 2.2.3 Boucles et queues

A partir des résultats en lois d'échelle de De Gennes, on peut estimer la distribution des boucles formées à l'interface et revenir ainsi aux premières idées de Hoeve et Silberberg.

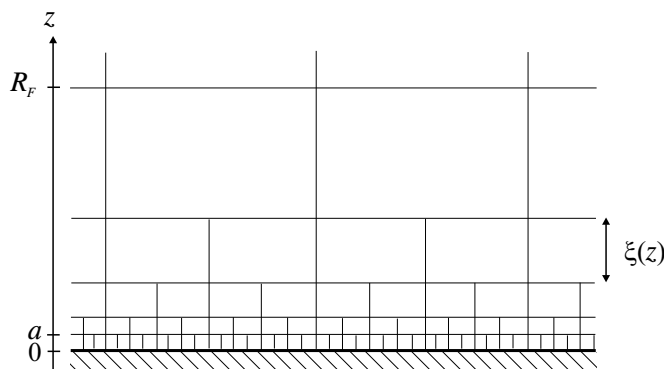


FIG. 2.8 – Une couche adsorbée est représentée par un «filet auto-similaire». La taille locale de la maille est égale à la distance à la surface  $z$ , quelle que soit la distance  $z$ .

Pour cela, de Gennes utilise des règles de sommes [46]. Ainsi en notant  $a^2 f(n)$  le nombre moyen de monomères appartenant à une boucle de  $n$  monomères, il trouve

$$f(n) \simeq \frac{1}{a^2 n^{6/5}} \quad (2.41)$$

La distribution  $f(n)$  est donc très polydisperse. De plus elle est très différente des prédictions de Hoeve [85] sur l'adsorption de chaînes idéales, la décroissance étant alors exponentielle pour les grands  $n$ . Cependant, cette analyse étant faite pour la région centrale, les trains ne sont pas considérés. De plus, dans l'utilisation des règles de somme, seules les sections de chaînes traversant les plans fictifs parallèles à la surface sont comptées. Cette estimation grossière ne permet pas de distinguer les boucles des queues. Une telle distinction nécessiterait de retourner à un modèle sur réseau, qui n'est pas adapté lorsqu'on considère plusieurs chaînes.

Par la suite, Guiselin [80] puis Aubouy [7, 9] ont formulé une approche phénoménologique plus systématique et appliqué les raisonnements «lois d'échelle» aux situations d'adsorption irréversible, dans d'autres conditions de solvant et d'autres géométries. Nous exposerons cette approche dans le chapitre suivant.

### Au-delà du fondamental dominant...

Des travaux ont été entrepris pour décrire ces boucles et queues de façon plus fine. Mais ceci n'a été possible que dans l'approximation du champ moyen.

## Chapitre 2. Les polymères aux interfaces

---

Scheutjens *et al.* [141] ont montré qu'un développement au-delà du fondamental dominant prenant en compte au moins deux fonctions propres permettait de décrire les effets des bouts de chaînes (queues). Des calculs numériques en champ moyen utilisant un modèle de réseau a permis de différencier la contribution des queues, importante dans la zone externe de la couche adsorbée, de celle des boucles qui constitue la partie interne de la couche [73]. Cette approche numérique a obtenue de nombreux résultats, par exemple dans le cas de solutions bidisperses.

Une approche analytique a été développée par Semenov et Joanny [144] qui étend l'approche en champ moyen au-delà du fondamental dominant. Une description continue des couches adsorbées à partir de solutions de concentrations différentes (des solutions très diluées aux solutions semi-diluées) est formulée. Ils identifient les différentes contributions des boucles et des queues et prédisent plusieurs régimes avec une zone de transition située à la distance  $z^*$ .

Dans le cas de l'adsorption d'une solution diluée,  $\Phi_b < N^{-1/2}$ , deux régimes sont distingués lorsque  $\Phi_b$  augmente [144] :

- pour le régime *semi-dilué queues*, les boucles sont confinées dans la région auto-similaire,  $z^* \simeq aN^{1/3} < \xi_E$ . L'extension de la couche adsorbée est de l'ordre de  $R_G$ , les queues formant la partie externe de la couche pour laquelle la concentration est constante, égale à  $\Phi_b$ .
- dans le régime *semi-dilué boucles*, les grandes boucles s'étendent jusque dans la région où  $\Phi(z) = \Phi_b$  ( $z^* \simeq aN\Phi_b$ ), le profil de concentration lié aux boucles  $\phi_l(z)$  obéit à l'équation (2.35) valable dans l'approximation du fondamental dominant.

Dans le cas de solutions semi-diluées, la couche est essentiellement constituée de grandes boucles s'étendant jusqu'à la distance  $R_G$ . Les longues queues sont situées à une distance moyenne  $R_G$  et le profil de concentration associé,  $\phi_t(z)$ , décroît avec une longueur caractéristique  $R_G$ . Ces deux approches de champ moyen auto-cohérent, l'une numérique, l'autre analytique sont fondées sur les mêmes équations, décrites dans la partie 2.2.1. Johner *et al.* [144] ont montré que ces deux approches conduisent à des résultats très proches et nous comparerons par la suite nos résultats avec ceux de Semenov et Joanny.

Comme nous l'avons signalé précédemment, l'approche en champ moyen, qui ignore les corrélations entre monomères, n'est pas adaptée pour traiter les solutions semi-diluées. Semenov et Joanny ont étendu leur étude au cas d'un bon solvant à l'aide de lois d'échelle,

## 2.2. Adsorption de polymères

---

en définissant des fonctions de partition associées aux boucles et aux queues, construites à partir du profil  $f(n)$  déterminé par de Gennes [équ. (2.41)].



## Chapitre 3

# Théorie de la fonctionnelle en lois d'échelle

L'argument d'échelle proposé par de Gennes pour trouver la décroissance de la fraction volumique dans une couche adsorbée [équ. (2.40)] est non seulement remarquable de simplicité, mais aussi très élégant. Il n'en reste pas moins un argument, et il nous manque la théorie à partir de laquelle on pourrait en déduire le résultat. Guiselin [80] puis Aubouy, Guiselin et Raphaël [9] ont formalisé cet argument, en dérivant une énergie libre effective définie uniquement en fonction d'une quantité caractérisant le nombre de boucles par unité de surface. Cette approche semi-phénoménologique, que nous appellerons ci-après l'approche AGR, permet de retrouver de façon auto-consistante le profil auto-similaire. Elle permet, en particulier, de caractériser l'adsorption irréversible à partir d'un fondu [81].

Dans une première partie, nous décrivons l'approche AGR comme étant une généralisation du modèle Alexander-de Gennes aux couches adsorbées. Dans une seconde partie, nous établissons le lien formel entre les premiers principes de la physique des polymères et l'approche AGR dans l'approximation du champ moyen. Ce faisant, nous démontrons qu'il s'agit d'une théorie variationnelle. Puis, nous montrons que cette théorie s'étend aisément au cas d'un fondu de polymères et d'un bon solvant. Nous discutons la validité des hypothèses et comparons aux théories auto-cohérentes (notées par la suite SCFT pour Self Consistent Field Theory), décrites dans le chapitre précédent et utilisées dans l'étude des chaînes greffées et des chaînes adsorbées. Enfin, nous comparons également cette approche à celle dite de Widom-Cahn-de Gennes [44], utilisée dans le cas d'un bon solvant.

## 3.1 L'approche phénoménologique AGR

Dans cette partie, nous présentons l'approche en lois d'échelle due à Aubouy, Guiselin et Raphaël qui permet de décrire les couches de polymères aux interfaces pour toutes les conditions de solvant [9].

### 3.1.1 Les hypothèses

Les couches de polymères adsorbées présentées dans le chapitre 2 sont formées de grandes boucles et queues, très polydisperses en taille. Comme la couche est semi-diluée, les boucles se recouvrent. L'idée de Aubouy, Guiselin et Raphaël est d'utiliser une description adaptée originellement au cas des *brosses polydisperses*. Cette description repose sur deux simplifications essentielles (Figure 3.1) :

1. on s'affranchit des boucles en traitant chaque boucle de  $2n$  monomères comme deux «pseudo-boucles» de  $n$  monomères chacune, qui seront traitées comme des chaînes indépendantes de  $n$  monomères ;
2. toutes les pseudo-boucles sont étirées de la même manière.

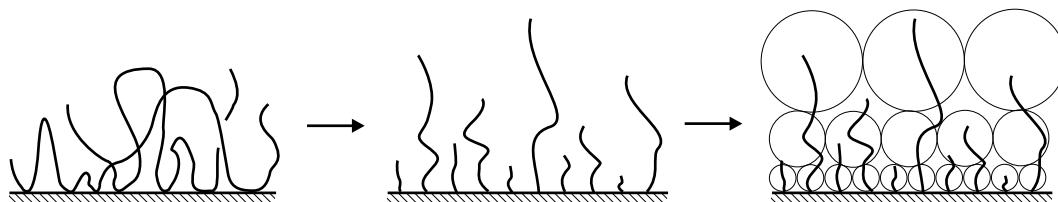


FIG. 3.1 – Les boucles sont coupées en leur milieu et forment alors deux pseudo-boucles. La couche adsorbée est ainsi traitée comme une brosse polydisperse, selon le modèle d'Alexander-de Gennes.

La brosse polydisperse ainsi formée est donc traitée selon le modèle d'Alexander-de Gennes pour les brosses monodisperses. En particulier, la taille des blobs de concentration augmente lorsqu'on s'éloigne de la surface, car le nombre de chaînes par unité de surface diminue.

Par analogie avec les outils utilisés pour la description des brosses monodisperses, comme la densité de greffage,  $\sigma$ , et l'épaisseur de la couche  $H$ , ces brosses polydisperses

### 3.1. L'approche phénoménologique AGR

sont caractérisées par deux fonctions (Figure 3.2) :

- $S(n)$  est le nombre de pseudo-boucles ayant plus de  $n$  monomères par unité de surface. C'est en quelque sorte une *densité de greffage locale*. Dans la suite, nous appellerons la fonction  $S$ , le «profil» de la couche. Elle s'écrit

$$S(n) = S_0 \int_n^N P(u) du \quad (3.1)$$

où  $P$  est la distribution statistique des tailles des pseudo-boucles en unité de monomères et  $S_0 = S(0)$  est le nombre total de pseudo-boucles (par unité de surface).

- $z(n)$  est l'indice curviligne le long d'une pseudo-boucle. D'après l'hypothèse 2, cette fonction est unique et décrit toutes les pseudo-boucles.

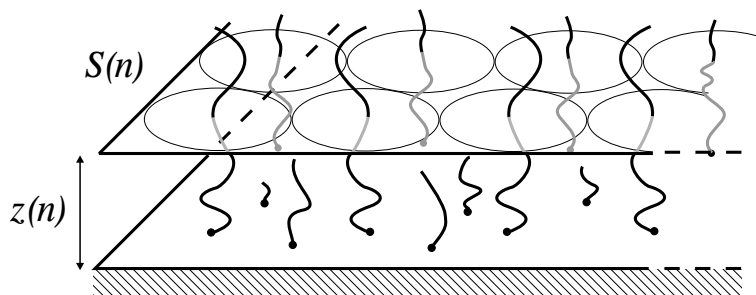


FIG. 3.2 – Le profil de boucles  $S(n)$  est la densité de greffage locale, à l'altitude  $z(n)$ .

Nous construisons alors une énergie libre effective à l'aide de ces deux fonctions.

#### 3.1.2 Énergie libre de la couche polydisperse

L'énergie libre totale est la somme d'une énergie libre, écrite pour les brosses polydisperses, et d'une entropie associée à la distribution en taille des pseudo-boucles.

##### Énergie d'une brosse polydisperse

L'énergie libre d'une brosse polydisperse est déterminée par analogie avec les brosses monodisperses. Tout d'abord, la fraction volumique moyenne en monomères dans la couche,  $\Phi(z)$  se déduit en écrivant la conservation locale du nombre de monomères  $\Phi(z)dz = a^3 S[n(z)]dn$  et donc

$$\Phi(z) = a^3 \frac{S[n(z)]}{\dot{z}} \quad (3.2)$$



### Chapitre 3. Théorie de la fonctionnelle en lois d'échelle

---

où  $\dot{z}(n) = \frac{dz}{dn}$ . Cette équation est l'analogue de (2.2) en identifiant  $\sigma \rightarrow S(n)$  et  $H/N \rightarrow \dot{z}(n)$ . En particulier, la distance moyenne,  $D(z)$ , entre deux pseudo-boucles situées à la distance  $z$  de la surface est

$$D(z) \simeq S[n(z)]^{-1/2} \quad (3.3)$$

On définit des blobs locaux de taille,  $\xi(z)$ , qui varie avec la distance à la surface  $z$ . Comme dans le cas des brosses, les chaînes de blobs sont étirées perpendiculairement à la surface

$$\dot{z} \cong \frac{\xi}{g} \quad (3.4)$$

où  $g$  est le nombre de monomères dans un blob. La taille des blobs,  $\xi(z)$  est donc définie par [9, 8]

$$\xi(z) \simeq D(z) \quad \text{solvant bon ou } \Theta \quad (3.5)$$

$$\xi(z) \simeq \frac{D^2(z)}{a} \quad \text{fondu} \quad (3.6)$$

Ainsi, en utilisant la relation  $\xi \simeq ag^\nu$  ( $\nu = 3/5$  en bon solvant et  $\nu = 1/2$  en fondu et solvant  $\Theta$ ) et les équations (3.5)–(3.6), l'équilibre local des pseudo-boucles dans la couche [éq. (3.4)] s'écrit [9] :

$$\dot{z}(n) \cong a[a^2 S(n)]^\alpha \quad (3.7)$$

où l'exposant  $\alpha$  dépend de la qualité du solvant et est indiqué dans le Tableau 3.1. L'extension de la couche se déduit donc en intégrant (3.7) sur toutes les valeurs possibles de  $n$ , soit

$$H\{S\} \cong a \int_0^N [a^2 S(n)]^\alpha dn \quad (3.8)$$

Le nombre de monomères appartenant aux chaînes adsorbées, ou adsorbance, s'exprime en fonction de  $S$  et par unité de surface comme

$$\Gamma \simeq \int_0^N S(n) dn \quad (3.9)$$

De même, en attribuant une énergie  $k_B T$  par blob, l'énergie de la brosse polydisperse s'écrit par unité de surface

$$F_B\{S\} \cong \frac{k_B T}{a^2} \int_0^N [a^2 S(n)]^\beta dn \quad (3.10)$$

où l'exposant  $\beta$  est reporté dans le Tableau 3.1 et dépend des conditions de solvant. L'énergie (3.10) est en fait la somme d'une terme de volume exclu et d'un terme de rappel élastique. A l'équilibre, les deux contributions se compensent et il suffit de considérer l'un

### 3.1. L'approche phénoménologique AGR

des deux termes [80]. L'énergie de volume exclu s'obtient donc en intégrant la pression osmotique donnée par l'équation (1.36). En utilisant les équations (3.2), (3.7) et (1.36) on retombe sur le résultat (3.10). Notons que dans le cas d'un solvant athermique, les équations (3.8) et (3.10) sont les analogues des équations (2.4) et (2.6) écrites pour les brosses monodisperses.

type de solvant	bon	$\Theta$	fondu	champ moyen
$\alpha$	1/3	1/2	1	1/3
$\beta$	11/6	2	3	5/3

TAB. 3.1 – Valeurs des exposants pour les expressions en lois d'échelle de l'extension et de l'énergie libre de la couche [éqs. (3.8)–(3.10)].

#### Entropie associée à la polydispersité des boucles

La connectivité des différentes pseudo-boucles est prise en compte dans un terme entropique. En effet, la distribution des pseudo-boucles  $S$  n'est pas fixée, comme pour une brosse polydisperse dont l'expérimentateur aurait préalablement choisi la distribution en taille des chaînes. Le système étant à l'équilibre thermodynamique, la distribution en taille des boucles s'ajuste afin de minimiser l'énergie du système. Pour une distribution macroscopique  $S$  donnée, la contribution entropique,  $-TS$ , d'un ensemble polydisperse s'écrit, dans la limite continue et par unité de surface :

$$\begin{aligned}
 -TS\{S\} &= k_B T S_0 \int_0^N P(n) \ln P(n) dn \\
 &= \frac{k_B T}{a^2} \int_0^N [-a^2 S'(n)] \ln \left[ -\frac{S'(n)}{S_0} \right] dn
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

où  $S'(n) = \frac{dS}{dn}$ .

Ainsi, en rassemblant les équations (3.10) et (3.11), l'énergie libre de la couche s'écrit par unité de surface

$$F\{S\} \cong \frac{k_B T}{a^2} \int_0^N \left\{ [a^2 S(n)]^\beta + [-a^2 S'(n)] \ln \left[ -\frac{S'(n)}{S_0} \right] \right\} dn \tag{3.12}$$

Nous utilisons l'énergie libre (3.12) pour déterminer la structure d'une couche adsorbée.

### 3.1.3 Structure d'une couche adsorbée

La structure de la couche de polymères adsorbés est étudiée dans les conditions de couplage fort selon la terminologie de De Gennes [44], c'est-à-dire que la région proximale est réduite à une couche de monomères :  $d \cong a$ . La surface est donc saturée en monomères et  $S_0 \cong a^{-2}$ . Le cas  $d > a$  a été étudié par Guiselin [81] dans le cas d'un fondu et d'un bon solvant.

La minimisation de l'énergie libre (3.12),  $\frac{\delta F}{\delta S} = 0$ , conduit à l'équation d'équilibre des potentiels chimiques :

$$(a^2 S(n))^{\beta-1} + \frac{S''(n)}{S'(n)} \cong 0 \quad (3.13)$$

La solution immédiate sous forme de loi de puissance (cf. Appendice A) est alors

$$S_{eq}(n) \cong \frac{1}{a^2 n^{1/(\beta-1)}} \quad (3.14)$$

D'après l'éq. (3.7), nous déduisons directement l'extension

$$z_{eq}(n) \cong a n^{1-\alpha/(\beta-1)} \quad (3.15)$$

Concentrons nous sur le cas d'un solvant athermique ( $\alpha = 1/3$ ,  $\beta = 11/6$ ) et d'un fondu ( $\alpha = 1$ ,  $\beta = 3$ ) :

$$S_{eq}(n) \cong \frac{1}{a^2 n^{6/5}} \quad z_{eq}(n) \cong a n^{3/5} \quad (\text{bon solvant}) \quad (3.16)$$

$$S_{eq}(n) \cong \frac{1}{a^2 n^{1/2}} \quad z_{eq}(n) \cong a n^{1/2} \quad (\text{fondu}) \quad (3.17)$$

L'équation (3.16) pour l'extension locale est la relation de Flory pour une chaîne isolée. Les pseudo-boucles ne sont donc que marginalement étirées par la présence des autres. En utilisant la relation de conservation des monomères (3.2), nous déduisons la dépendance de la fraction volumique avec la côte  $z$  :

$$\Phi(z) \cong \left(\frac{a}{z}\right)^{4/3} \quad (3.18)$$

qui est précisément le profil auto-similaire trouvé par de Gennes (cf. chapitre 2), caractéristique d'une couche de chaînes adsorbées à partir d'une solution en bon solvant. Ainsi, cette approche semi-phénoménologique permet de retrouver les caractéristiques d'une couche adsorbée. En particulier, on retrouve l'épaisseur de la couche,  $H \simeq a N^{3/5}$ , et l'adsorbance,  $\Gamma \simeq a^{-2}$ . Tous ces résultats étant fondés sur des lois d'échelle, ils sont valables pour  $N \gg 1$ .

### 3.1. L'approche phénoménologique AGR

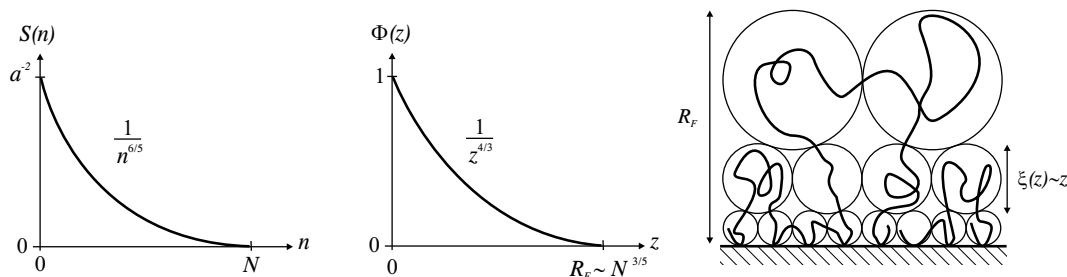


FIG. 3.3 – Structure d'une couche adsorbée en bon solvant.

Enfin, il est possible de relier le nombre moyen de monomères appartenant à une boucle de  $n$  monomères par unité de surface,  $f(n)$ , outil utilisé par de Gennes dans la Ref. [46], à  $S(n)$  :

$$f(n) \simeq -nS'(n) \quad (3.19)$$

On retrouve bien  $f(n) \simeq a^{-2}n^{-6/5}$ .

L'étude des couches adsorbées en fondu à l'aide de cette approche est plus appropriée. En effet, toutes les autres descriptions des couches adsorbées se font à l'aide de la fraction volumique  $\Phi(z)$ . Or, dans un fondu incompressible,  $\Phi = 1$ , et aucune étude n'est possible avec cet outil. Guiselin a montré que cette approche phénoménologique était très intéressante pour l'étude de l'adsorption irréversible d'un fondu de polymères [81, 80]. Le protocole expérimental est le suivant [107] : les chaînes sont adsorbées à partir d'un fondu de polymères, puis le fondu est rincé avec un bon solvant, afin de ne garder que les chaînes adsorbées sur la surface. Enfin, la surface est immergée dans un bon solvant et la couche gonfle.

Avant immersion, les caractéristiques de la couche «sèche» sont données par l'équation (3.17), ce qui permet, à l'aide des équations (3.8) et (3.9), de déduire l'extension,  $H \simeq aN^{1/2}$  et l'adsorbance,  $\Gamma \simeq a^{-2}N^{1/2}$ .

Après immersion, l'adsorbance reste identique, mais l'épaisseur de la couche est déterminée en insérant le résultat (3.17) dans l'éq. (3.8) avec  $\alpha = 1/3$ . On obtient alors

$$H \simeq aN^{5/6} \quad (3.20)$$

Pour de très longues chaînes, cette épaisseur devient considérable. Les variations de l'épaisseur de la couche en bon solvant ont été mesurées par Auvray *et al.* [15, 13], mesures qui

confirment l'éq. (3.20). On déduit des équations (3.2), (3.7) et (3.17) la fraction volumique,  $\Phi(z) \simeq n(z)^{-1/3} \sim z^{-2/5}$ . Ce profil a été confirmé expérimentalement par Léger *et al.* [107].

De Médeiros et Aubouy [55] ont montré que l'argument géométrique de De Gennes permettant la détermination de la fraction volumique dans une couche adsorbée en bon solvant (chapitre 2) peut être généralisé au cas d'une couche en fondu. Dans ce cas, comme  $\Phi = 1$ , l'outil n'est plus la fraction volumique, mais le profil de boucles,  $S$ . Ainsi, l'équivalent de  $\xi(z) \sim z$  est  $g(n) \sim n$  où  $g(n)$  est le nombre de monomères dans le blob de Pincus et est relié à  $S$  par  $\dot{z} \simeq \xi/g \simeq g^{\nu-1} \sim S(n)^\alpha$ . Pour un fondu,  $\alpha = 1$  et  $\nu = 1/2$  et nous retombons bien sur (3.17). Cette reformulation laisse pressentir que l'approche AGR est plus générale dans le cas de polymères aux interfaces, car elle permet une détermination de la structure même lorsque le profil de concentration est plat.

Enfin, notons que cette approche permet également de décrire les couches de polymères greffés [9, 7] et a été étendue au cas des interfaces convexes [12].

## 3.2 Théorie variationnelle

Les succès de l'approche semi-phénoménologique AGR nous questionnent sur son lien avec les premiers principes de la physique des polymères, et notamment sur les approximations qu'elle implique. Ces questions sont d'autant plus importantes que nous allons appliquer ces équations à l'étude de la tension de surface (chapitre 4) avec des résultats qui se distinguent des calculs de type champ moyen. Dans cette partie, nous déduisons l'énergie libre effective (3.12) des premiers principes et nous montrons ainsi que cette approche de type fonctionnelle en lois d'échelle est une théorie variationnelle pour les couches de polymères.

### 3.2.1 Des chaînes aux boucles

Considérons un ensemble de  $N_C$  chaînes polymères en contact avec une surface solide, d'aire  $\Sigma$ . Nous supposons que la couche de polymères est uniforme dans les directions parallèles à la surface. La fonction de partition du système,  $\mathcal{Z}$  est alors caractérisée par les chemins  $z_i(n)$  pour  $1 \leq i \leq N_C$  :

$$\mathcal{Z} = \prod_i^{N_C} \int_0^\infty dz_i(0) \int_0^\infty dz_i(N) \int D\{z_i\} \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right] \quad (3.21)$$

Le Hamiltonien  $\mathcal{H}$  est la somme d'une contribution élastique et des interactions de volume exclu modélisées par le potentiel  $V(z(n) - z(n')) = v \delta(z_i(n) - z_j(n'))$  :

$$\mathcal{H} = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{a^2} \int_0^N \left( \frac{dz_i}{dn} \right)^2 dn + \frac{v k_B T}{2\Sigma} \int_0^N \int_0^N \delta(z_i(n) - z_j(n')) dndn' \quad (3.22)$$

La fraction volumique à l'altitude  $z$  s'écrit

$$\phi(z) = \frac{1}{\Sigma} \sum_{i=1}^{N_C} \int_0^N \delta(z - z_i(n)) dn \quad (3.23)$$

Les chaînes adsorbées ont plusieurs monomères en contact avec la surface. Nous décomposons donc la chaîne en boucles et queues, ce qui nous conduit à réécrire le Hamiltonien (3.22). Nous découpons les intégrales en particulierisant les monomères qui sont soit en contact direct avec la paroi, soit situés au sommet de la boucle et que nous notons  $n_{i,\alpha}$ . Ce découpage est schématisé sur la Figure 3.4. Nous supposons implicitement que les boucles sont symétriques, hypothèse qui découle de l'invariance par translation dans les directions parallèles à la surface. Ainsi, mathématiquement, ces monomères sont caractérisés par la condition de «vitesse nulle»

$$\left. \frac{dz_i}{dn} \right|_{n_{i,\alpha}} = 0 \quad \forall \{i, \alpha\} \quad (3.24)$$

La chaîne  $i$  est alors découpée en  $N_i$  portions, de taille  $m_{i,\alpha} = n_{i,\alpha} - n_{i,\alpha-1}$  où  $1 \leq \alpha \leq N_i$  avec  $\sum_{\alpha} m_{i,\alpha} = N$ . Les queues sont alors bien définies comme les portions de chaînes allant du monomère extrême au premier monomère en contact avec la surface, tandis que les boucles sont coupées en deux pseudo-boucles de même taille. Ces deux objets sont clairement identiques d'un point de vue purement mathématique : ils «partent» de la surface pour terminer dans la solution avec une vitesse nulle. Cette procédure, toujours possible et non équivoque, laisse la fonction de partition  $\mathcal{Z}$  inchangée, pourvu que l'on ajoute à ce processus la contrainte,  $\mathcal{C}$ , qui assure que les extrémités libres des pseudo-boucles issues de la même boucle sont à la même altitude  $z$ . Les pseudo-boucles, au nombre de  $N_i$  pour la chaîne  $i$ , sont caractérisées par leur taille,  $m_{i,\alpha}$  en nombre de monomères et par leur chemin,  $z_{i,\alpha}(n)$ . On réécrit alors le Hamiltonien (3.22) comme

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{3}{2} \frac{k_B T}{a^2} \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{\alpha=1}^{N_i} \int_0^{m_{i,\alpha}} \left( \frac{dz_{i,\alpha}}{dn} \right)^2 dn \\ & + \frac{v k_B T}{2\Sigma} \sum_{i,j=1}^{N_C} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N_i} \int_0^{m_{i,\alpha}} \int_0^{m_{j,\beta}} \delta(z_{i,\alpha}(n) - z_{j,\beta}(n')) dndn' \end{aligned} \quad (3.25)$$

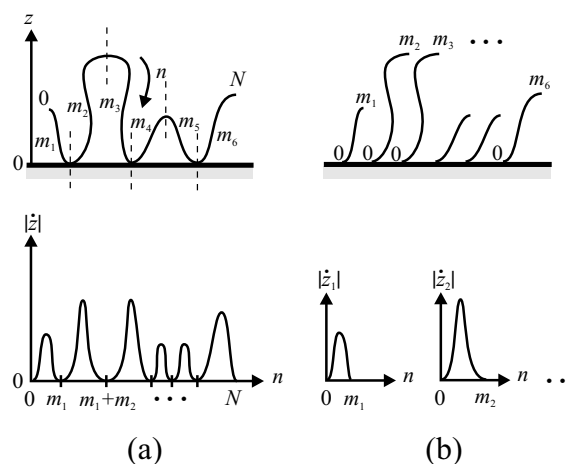


FIG. 3.4 – Dans la réécriture du Hamiltonien (3.22), chaque chaîne en contact avec la paroi, (a), caractérisée par le chemin  $z(n)$  avec  $1 \leq n \leq N$  est formellement équivalente à l'ensemble des pseudo-boucles, (b), obtenu en coupant les boucles en deux morceaux égaux et caractérisé par les chemins  $\{z_i(n), 1 \leq n \leq m_i\}$ .

Le calcul exact de la fonction de partition associée avec le Hamiltonien (3.25) est ici aussi impossible et nous avons recours au principe variationnel.

### 3.2.2 Principe variationnel

Dans un premier temps, nous approximations la distribution de probabilité associée à la configuration décrite par le chemin  $\{z\}$ ,  $\mathcal{P} = \frac{1}{Z} \exp[-\mathcal{H}/k_B T]$ , par une distribution de probabilité d'essai plus simple,  $\mathcal{P}_E$ , qui permet un traitement analytique de la couche adsorbée. On construit alors une énergie libre approchée,  $\mathcal{F}_E$ , avec la distribution  $\mathcal{P}_E$  suivant

$$\mathcal{F}_E\{\mathcal{P}_E\} = \langle \mathcal{H} \rangle_{\mathcal{P}_E} + k_B T \langle \ln \mathcal{P}_E \rangle_{\mathcal{P}_E} \quad (3.26)$$

Cette énergie est une fonctionnelle de  $\mathcal{P}_E$  qui, à l'équilibre, minimise  $\mathcal{F}_E$ . Le principe variationnel [33, 61] assure que l'énergie libre exacte,  $\mathcal{F}$ , est majorée par l'énergie libre approchée :

$$\mathcal{F} \leq \mathcal{F}_E\{\mathcal{P}_E\} \quad (3.27)$$

La probabilité d'essai,  $\mathcal{P}_E$ , est habituellement une forme fonctionnelle d'un certain nombre de paramètres *a priori* indéterminés. Il s'agit de trouver le meilleur jeu de paramètres pour décrire la couche de telle manière que (a) l'on puisse faire des calculs avec  $\mathcal{F}_E$  et (b) ces paramètres décrivent le plus fidèlement le système. On obtient alors la valeur des paramètres choisis, pour lesquels  $\mathcal{P}_E$  approxime le mieux  $\mathcal{P}$  pour ce type de forme fonctionnelle, en minimisant  $\mathcal{F}_E$ . L'ensemble des fonctions sur lequel nous faisons la minimisation est arbitraire. Ce choix ne peut donc être quantifié, le seul critère étant la valeur de l'énergie libre au minimum. Il s'agit là de l'inconvénient majeur de l'approche variationnelle par opposition aux méthodes de perturbation. La seule justification possible de ce choix est alors la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Notre choix pour  $\mathcal{P}_E$  est :

$$\mathcal{P}_E \left( \{(m_{i,\alpha}, \{z_{i,\alpha}\})_{\alpha=1, N_i}\}_{i=1, N_C} \right) = \prod_{i=1}^{N_C} \prod_{\alpha=1}^{N_i} P(m_{i,\alpha}, \{z_{i,\alpha}\}) \quad (3.28)$$

où  $P$  est la distribution de probabilité d'une pseudo-boucle et

$$\int_0^N P(m_{i,\alpha}, \{z_{i,\alpha}\}) dm_{i,\alpha} = 1 \quad (3.29)$$

Il s'agit d'une approximation de type champ moyen pour les pseudo-boucles, leurs distributions de probabilité étant décorrélées. De plus, nous supposons que **le chemin  $\{z_{i,\alpha}\}$  est identique pour toutes les pseudo-boucles et est noté  $\{z\}$** . Ainsi la distribution de probabilité se réécrit

$$\mathcal{P}_E = P(m, \{z\})^B \quad (3.30)$$

où  $B = \sum_{i=1}^{N_C} N_i$  est le nombre total de pseudo-boucles présentes à l'interface. Le point essentiel dans l'équation (3.30) est que  $\mathcal{P}_E$  est une fonction uniquement des variables suivantes :

- la taille des pseudo-boucles  $m$  ;
- leur chemin,  $z(n)$ , supposé le même pour toutes les pseudo-boucles.

Le meilleur choix de  $\mathcal{P}_E$  est obtenu en minimisant  $\mathcal{F}_E$  par rapport au paramètre indéterminé  $z(n)$ . Par ailleurs, nous constatons qu'avec cette approximation, la contrainte  $\mathcal{C}$  est automatiquement vérifiée, puisque deux pseudo-boucles issues de la même boucle ont la même taille  $m$  et terminent donc à la même altitude  $z(m)$ .



### Chapitre 3. Théorie de la fonctionnelle en lois d'échelle

---

Calculons maintenant l'énergie approchée  $\mathcal{F}_E$ . Avec (3.30), nous trouvons

$$\langle \mathcal{H}_{ex} \rangle_{\mathcal{P}_E} = \frac{1}{2} \frac{v\Sigma}{a^6} k_B T \int dz \langle \phi(z) \rangle^2 \quad (3.31)$$

où

$$\Phi(z) \equiv \langle \phi(z) \rangle = a^3 S_0 \int_0^N dm P(m) \int_0^m \delta(z - z(n)) dn \quad (3.32)$$

est la fraction volumique moyenne à l'altitude  $z$ . La contribution élastique devient

$$\langle \mathcal{H}_{el} \rangle_{\mathcal{P}_E} = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{a^2} \Sigma S_0 \int_0^N dm P(m) \int_0^m \dot{z}^2(n) dn \quad (3.33)$$

Nous avons noté  $B = \Sigma S_0$  et  $\dot{z} = \frac{dz}{dn}$ . Ainsi, la quantité  $S_0$  est la «densité surfacique de greffage» des pseudo-boucles. De même, la contribution entropique de l'éq. (3.26) s'écrit

$$k_B T \langle \ln \mathcal{P}_E \rangle_{\mathcal{P}_E} = k_B T \Sigma S_0 \int_0^N dm P(m) \ln P(m) \quad (3.34)$$

En rassemblant les équations (3.31), (3.33) et (3.34) et en intégrant par parties, on obtient

$$\frac{\mathcal{F}_E(\{S\}, \{\dot{z}\})}{k_B T \Sigma} = \int_0^N \left\{ \frac{3}{2a^2} \dot{z}^2(n) S(n) + \frac{v}{2} \frac{S^2(n)}{\dot{z}(n)} - S'(n) \ln \left( -\frac{S'(n)}{S_0} \right) \right\} dn \quad (3.35)$$

où l'on a noté

$$S(n) = S_0 \int_n^N P(m) dm \quad (3.36)$$

De plus, la fraction volumique (3.32) se réécrit, avec ces notations,  $\Phi(z) \cong a^3 S(n(z))/\dot{z}$ . Ainsi, il s'agit bien d'une approche de champ moyen où le terme d'interaction à deux corps a été remplacé par le champ auto-cohérent  $v\Phi(z)$ .

Pour obtenir la meilleure approximation, nous minimisons par rapport à  $z$  (ou plus naturellement, ici,  $\dot{z}$ ) :  $\frac{\delta \mathcal{F}_E}{\delta \dot{z}} = 0$ . On obtient alors la relation entre  $\dot{z}$  et  $S$  suivante :

$$\dot{z} = \left( \frac{va^2}{6} \right)^{1/3} S^{1/3}(n) \quad (3.37)$$

et en introduisant (3.37) dans (3.35) on trouve

$$\frac{\mathcal{F}_E^*(\{S\})}{\Sigma} = \frac{k_B T}{a^2} \int_0^N \left\{ k[a^2 S(n)]^{5/3} - S'(n) \ln \left( -\frac{S'(n)}{S_0} \right) \right\} dn \quad (3.38)$$

où  $k = \frac{3.6^{1/3}}{4} \left( \frac{v}{a^3} \right)^{2/3}$ .

Nous retombons donc sur l'énergie libre (3.12) de l'approche AGR dans le cas d'une approche champ moyen ( $\beta = 5/3$ ) avec un coefficient numérique,  $k$ , de l'ordre de 1.

L'intérêt de cette dérivation formelle de l'énergie libre (3.12) se résume en quatre points :

- Tout d'abord, elle permet de relier l'approche AGR aux premiers principes de la physique statistique des polymères, représentés par le Hamiltonien (3.22). Elle met en lumière le passage du statut d'approche semi-phénoménologique à celui de théorie variationnelle.
- Ensuite, elle permet d'identifier précisément les approximations faites. Elles sont au nombre de deux : (1) les pseudo-boucles sont supposées indépendantes ; (2) le chemin  $z(n)$  est supposé identique pour toutes les pseudo-boucles. En particulier, nous ne supposons pas que les pseudo-boucles sont étirées (et donc nous ne choisissons pas un quelconque chemin classique), l'écriture de (3.35) découlant uniquement du principe variationnel avec les hypothèses (1) et (2).
- Nous justifions formellement le terme d'entropie qui avait été introduit, dans l'approche d'Aubouy, Guiselin et Raphaël, comme étant lié au décompte combinatoire des différentes configurations dans l'ensemble des tailles des différentes pseudo-boucles. Nous pouvons justifier son origine de façon plus imagée [10] : la présence de l'interface brise la symétrie de la solution. Les monomères en contact avec cette surface deviennent donc *discernables*. Le terme d'entropie n'est autre que l'entropie de mélange des monomères discernables parmi les autres.
- Nous permettons une comparaison formelle avec les autres théories des couches de polymères aux interfaces.

### 3.2.3 Cas d'un fondu de polymères

Dans le cas d'un fondu de polymères, les chaînes sont Gaussiennes et le Hamiltonien (3.22) ne comporte plus que le premier terme d'élasticité, les interactions de volume exclu étant écrantées à toutes les échelles. En revanche, dans le cas d'un fondu incompressible, la contrainte  $\phi(z) = 1$ , pour tout  $z$ , est introduite et, en utilisant l'équation (3.23), elle se réécrit comme

$$\frac{a^3}{\Sigma} \sum_{\alpha=1}^B \int_0^{m_\alpha} \delta(z - z_\alpha(n)) dn = 1 \quad (3.39)$$

### Chapitre 3. Théorie de la fonctionnelle en lois d'échelle

---

On a vu au chapitre 1 que lorsque les chaînes sont Gaussiennes, tout segment de chaîne est décorrélé des autres parties de la chaîne. Ainsi, le choix de  $\mathcal{P}_E$  se réduit à l'hypothèse (2), l'hypothèse (1) étant automatiquement vérifiée. La probabilité de distribution d'une boucle peut alors s'identifier à la fonction de Green,  $G$ , comme

$$P(m) \propto G(0, z(m); m) \quad (3.40)$$

où  $z(m)$  s'exprime de façon auto-cohérente en fonction de  $P(m)$  *via* la contrainte (3.39) :  $\dot{z}(n) = S_0 \int_n^N P(m) dm$  soit  $\dot{z}(n) = a^3 S(n)$ .

Grâce à cette relation, l'énergie (3.35) s'écrit dans le cas d'un fondu directement en fonction de  $S$

$$\frac{\mathcal{F}_E\{S\}}{k_B T \Sigma} = \int_0^N \left\{ \frac{3}{2a^2} (a^2 S(n))^3 - S'(n) \ln \left( -\frac{S'(n)}{S_0} \right) \right\} dn \quad (3.41)$$

Nous retrouvons bien l'énergie (3.12) avec l'exposant  $\beta = 3$ . La minimisation par rapport à  $S$  (avec  $S_0 = a^{-2}$ ) conduit à un chemin Gaussien  $z(n) \cong an^{1/2}$ .

Il est intéressant de noter que la valeur de l'extension locale des pseudo-boucles à la surface<sup>1</sup> est  $\dot{z}(1) = a$ , qui est bien différente de la valeur «réelle», 0 [éq. (3.24)]. Cette différence est bien évidemment liée à l'hypothèse (2), mais on peut comprendre ce résultat de la façon suivante : l'intégration du terme d'élasticité avec le profil à l'équilibre,  $a^2 S_{eq}(n) \simeq n^{-1/2}$ , conduit à l'énergie libre de la couche,  $k_B T / a^2 (1 - N^{-1/2})$ , soit au premier ordre  $k_B T / a^2$ . Ainsi, à l'équilibre, une énergie  $k_B T$  est associée à chaque pseudo-boucle. Cette énergie est d'origine élastique, c'est-à-dire entropique, et correspond à la perte de configurations associée à la présence de la surface, forçant la boucle à faire demi-tour [150]. D'une chaîne dans le fondu, qui a une énergie de l'ordre de  $k_B T$ , nous sommes passés à une chaîne adsorbée à laquelle est associée une énergie  $k_B T$  pour chaque boucle formée.

Notons enfin que la valeur de  $\dot{z}(1)$  est finie, ce qui signifie que les boucles restent connectées. En effet, si les pseudo-boucles étaient déconnectées en  $z = 0$ , la dérivée de  $z$  en ce point ne serait pas définie et  $|\dot{z}(0)| = \infty$ . Dans ce cas, d'après Freed [77], le poids associé à cette configuration est nul puisque  $\exp[-3/(2a^2) \int_0^N \dot{z}^2(n) dn] = 0$ . Les pseudo-boucles d'une même chaîne sont donc indépendantes, tout en restant connectées.

---

<sup>1</sup>En réalité, la condition de bord,  $S(0) = a^{-2}$ , impose une solution  $\dot{z}(n) \cong \frac{a}{1+(kn)^{1/2}}$  où  $k \sim 1$  qui s'approxime bien en  $\dot{z} \cong an^{-1/2}$  pour  $n \gg 1$ .

### 3.2.4 Généralisation au cas d'un bon solvant

Outre une description plus précise de la structure des couches adsorbées, l'approche variationnelle permet également une généralisation relativement aisée de l'énergie (3.35) pour des conditions de solvant plus réalistes que le solvant «académique» champ moyen (interactions de volume exclu en  $\Phi^2$ ). Etudions comment les trois termes de l'équation (3.35) se modifient lorsqu'on considère le cas d'une couche adsorbée en bon solvant.

Comme expliqué dans la partie 3.1, le terme de volume exclu dans l'équation (3.35) se transforme en utilisant la loi de Des Cloiseaux (1.36) pour la pression osmotique,  $\Pi$ , et

$$\langle \mathcal{H}_{ex} \rangle_{\mathcal{P}_E} \cong \int_{couche} \Pi(z) dz \cong \frac{k_B T}{a^2} \int_0^N (a^2 S(n))^{9/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{-5/4} dn \quad (3.42)$$

L'énergie élastique de la couche (3.33) s'écrit, par unité de surface, comme la somme de l'énergie élastique de chaque pseudo-boucle

$$\langle \mathcal{H}_{el} \rangle_{\mathcal{P}_E} \cong \int_0^N -S'(m) E(m) dm \quad (3.43)$$

où  $E(m) \cong \frac{3}{2} \frac{k_B T}{a^2} \int_0^m \dot{z}^2(n) dn$  est l'énergie élastique d'une demi-boucle constituée de  $n$  monomères dans l'approximation de champ moyen. Pour un bon solvant, elle se réécrit  $E(m) \cong \frac{k_B T}{a^2} \int_0^m \left( \frac{dz/\xi}{dm/g} \right)^2 \frac{dm}{g}$ . En effet, à chaque blob de taille  $\xi$  contenant  $g$  monomères, est attribuée une énergie élastique  $k_B T$ . Ainsi, chaque monomère a une constante de ressort égale à  $k_B T \frac{g}{\xi^2} \cong \frac{k_B T}{a^2} \Phi^{1/4}$ . En intégrant l'équation (3.43) par parties et en utilisant la relation (3.2), nous obtenons

$$\langle \mathcal{H}_{el} \rangle_{\mathcal{P}_E} \cong \frac{k_B T}{a^2} \int_0^N (a^2 S(n))^{5/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{7/4} dn \quad (3.44)$$

En rassemblant les équations (3.42) et (3.44) nous retrouvons l'énergie du modèle Alexander-de Gennes généralisé aux brosses polydisperses. La minimisation de cette énergie par rapport à  $\dot{z}$  aboutit à l'équation (3.7) avec  $\alpha = 1/3$ . Notons que, d'après (3.37),  $\alpha$  a la même valeur dans l'approximation du champ moyen.

Considérons enfin l'entropie de boucles dans l'éq. (3.35). Dans le cas d'un bon solvant, les corrélations entre monomères sont importantes. Par conséquent, l'hypothèse (1) qui néglige les corrélations entre pseudo-boucles n'est *a priori* pas vérifiée. La transformation de  $k_B T \langle \ln \mathcal{P}_E \rangle_{\mathcal{P}_E}$  en  $k_B T \Sigma S_0 \int_0^N dm P(m) \ln P(m)$  n'est donc pas justifiée. Cependant, la

### Chapitre 3. Théorie de la fonctionnelle en lois d'échelle

---

renormalisation des interactions de volume exclu et de l'élasticité des boucles (les deux étapes précédentes) permet de prendre en compte le gonflement des pseudo-boucles et donc les corrélations entre monomères sur des échelles de longueur inférieures à la taille des pseudo-boucles. Nous attendons donc que pour les grandes boucles, constituées d'un ou de plusieurs blobs de concentration, les interactions de volume exclu soient écrantées et les pseudo-boucles puissent être considérées comme étant décorréliées. Ainsi, nous conservons l'expression

$$k_B T \langle \ln \mathcal{P}_E \rangle_{\mathcal{P}_E} \simeq k_B T \Sigma \int_0^N -S'(n) \ln \left( -\frac{S'(n)}{S_0} \right) dn \quad (3.45)$$

dans le cas d'un bon solvant. Notons que cette expression suppose une interface saturée ( $S_0 \cong a^{-2}$ ).

Enfin, dans cette approche, nous ne considérons pas les «boucles de blobs», c'est-à-dire les repliements des chaînes à l'altitude  $z$ , sur des distances comprises entre la taille du blob local,  $\xi$ , et la distance à la surface  $z$ . Dans le cas d'une couche adsorbée à partir d'une solution diluée, ces boucles sont peu nombreuses, car  $\xi(z) \sim z$  dans toute la couche. Nous verrons dans le chapitre suivant qu'il en va de même pour une couche adsorbée à partir d'une solution semi-diluée, car le blob «élastique» local est également proportionnel à  $z$ .

Ainsi, l'énergie libre de la couche s'écrit pour un bon solvant

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}_E(\{S\}, \{\dot{z}\})}{k_B T \Sigma} = & \int_0^N \left\{ \frac{1}{a^2} (a^2 S(n))^{5/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{7/4} + \frac{1}{a^2} (a^2 S(n))^{9/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{-5/4} \right. \\ & \left. - S'(n) \ln \left( -\frac{S'(n)}{S_0} \right) \right\} dn \end{aligned} \quad (3.46)$$

où le dernier terme tient compte de la connectivité des boucles et néglige les corrélations entre pseudo-boucles.

### 3.3 Comparaison avec les autres théories

La théorie de la fonctionnelle en lois d'échelle est utilisée dans la description de diverses situations allant des brosses de polymères à l'adsorption réversible. Il est donc naturel de comparer cette théorie variationnelle avec les théories de champ auto-cohérent décrites dans le chapitre 2 pour lesquelles nous connaissons les solutions exactes, dans l'approximation de champ moyen, et dans la limite asymptotique  $N \rightarrow \infty$ .

#### 3.3.1 Broses

La théorie classique pour les broses de polymères, due à Milner-Witten-Cates, peut également être considérée comme étant une approche variationnelle. En effet, dans cette approche deux approximations successives sont faites. La première consiste à négliger les corrélations entre monomères. Il s'agit de l'approximation de champ moyen. La seconde consiste à approximer l'intégrale de chemin en ne gardant que le chemin classique. Cette démarche est identique à celle consistant à *supposer une distribution de probabilité d'essai* pour la position des bouts de chaînes,  $g(z_0)$ , comme l'ont montré Li et Witten [108]. En choisissant différentes fonctions  $g(z_0)$ , de moins en moins restrictives, on aboutit aux différentes approches : Alexander-de Gennes, Pincus<sup>2</sup> [128] et Milner-Witten-Cates. En revanche, le terme entropique,  $\int g(z_0) \ln g(z_0) dz_0$ , associé à  $g(z_0)$  n'apparaît pas dans l'énergie proposée par Li et Witten. Nous avons présenté dans le chapitre 2 l'approche de Netz et Schick qui montre que l'obtention exacte de l'énergie de Milner-Witten-Cates [éq. (2.13)] fait apparaître ce terme.

Cette entropie,  $\int g(z_0) \ln g(z_0) dz_0$ , liée à la distribution des extrémités est très similaire à celle de notre approche,  $\int -S'(n) \ln(-S'(n)/S_0) dn$  [éq. (3.35)]. Le choix des chemins  $\{z(n)\}$  diffère cependant : dans le cas de la théorie classique des broses, les chemins sont choisis tels que les polymères sont gréffés à une extrémité [éq. (2.14)] et ne forment pas de boucles en retournant vers la surface (tout du moins jusqu'à la surface). Ce choix limite grandement les chemins utilisés dans le calcul de la fonction de partition et permet donc la détermination analytique des trajectoires. Dans notre approche, en revanche, les chemins ne partent pas forcément de la surface et les polymères forment des boucles polydisperses en taille. Le choix consiste à supposer que les chemins sont identiques pour toutes les pseudo-boucles.

Ainsi donc, notre approche variationnelle pour les couches adsorbées est formellement très proche de la théorie classique pour les broses de polymères, même si les approximations faites sont très différentes. En particulier, le terme entropique est commun aux deux approches et la détermination de la structure de la couche se fait grâce à deux minimisations : la minimisation par rapport à  $\dot{z}(n)$  (respectivement  $e(z, z_0)$  dans la théorie

---

<sup>2</sup>Li et Witten supposent en réalité que  $g(z_0)$  est quelconque avec la condition d'étirement uniforme. Cela conduit au même profil de concentration que dans l'approche de Pincus, mais pas à la même distribution :  $g(z_0) \cong -z_0/N d\Phi(z_0)/dz_0$  alors que Pincus trouve  $g(z_0) \cong \Phi(z_0)/N$ .

### Chapitre 3. Théorie de la fonctionnelle en lois d'échelle

---

classique) conduit à l'équilibre *mécanique* de la couche, équation (3.37) (respectivement équation (2.8)), tandis que la minimisation par rapport à  $P(n)$  (respectivement  $g(z_0)$ ) conduit à l'équilibre chimique de la couche. Ces deux équations sont indispensables à la détermination complète de la structure de la couche, et notamment son extension.

Comparons les résultats de ces deux théories dans le cas de brosses de polymères. Pour ce faire, nous comparons la valeur de l'énergie libre à l'équilibre.

Nous nous limitons à la situation d'étirement infini et à l'approximation de champ moyen. Le terme entropique est alors négligeable. Dans le cadre de notre approche, nous retrouvons les résultats standards des brosses de polymères en imposant que les pseudo-boucles sont monodisperses

$$P(m) = \delta(m - N) \quad \text{et} \quad S_0 = \sigma \quad (3.47)$$

Nous retombons alors sur l'approche d'Alexander-de Gennes pour les brosses monodisperses. La comparaison de l'énergie libre,  $F_{AdG}$ , à celle obtenue avec la théorie classique<sup>3</sup>,  $F_{cl}$ , conduit à [119, 108]

$$F_{cl} = 0.892 F_{AdG} \quad (3.48)$$

Ainsi le minimum de  $\mathcal{F}_E$  est plus bas dans le cas de la théorie classique et, selon le critère de l'approche variationnelle, cette approche est donc meilleure. Ceci a été longuement discuté par Milner *et al.* [119, 121]. En effet, imposer la condition (3.47) revient à choisir  $g(z_0) = \delta(z_0 - h)$  dans la théorie classique. Ainsi, la probabilité de distribution n'est pas déterminée par minimisation et l'énergie associée est donc plus grande.

En revanche, notre approche, tout comme l'approche d'Alexander-de Gennes, permet de traiter les brosses en bon solvant, contrairement à la théorie classique qui conduit alors à des calculs complexes [122].

La condition (3.47) est en fait beaucoup plus restrictive que la condition d'isochronie [éq. (2.14)] dans le cadre de la théorie classique. La fonctionnelle en lois d'échelle est en quelque sorte un compromis où l'on décrit de façon moins précise les brosses, mais qui permet de décrire avec le même formalisme les couches adsorbées.

---

<sup>3</sup>Ces résultats sont obtenus en choisissant un coefficient 3/2 devant l'énergie élastique.

#### 3.3.2 Approche champ moyen des couches adsorbées

Dans l'obtention formelle de la fonctionnelle en lois d'échelle, l'hypothèse (1) consiste à supposer les pseudo-boucles indépendantes. Or, comme l'énergie libre (3.35) s'écrit en fonction de quantités,  $S$  et  $\dot{z}$ , rattachées aux pseudo-boucles, l'approche variationnelle permet d'écrire une énergie en champ moyen. Nous comparons cette théorie avec la théorie de champ auto-cohérent dans les approximations de champ moyen et du fondamental dominant, développée au chapitre 2, pour la description de couches de polymères adsorbés.

Formellement, ces deux approches sont très différentes. Dans les deux cas, il s'agit d'une approche de champ moyen, mais dans la SCFT, ce sont les corrélations entre monomères, et non entre pseudo-boucles, qui sont négligées. De plus, cette théorie utilise l'analogie entre la fonction de partition,  $\mathcal{Z}$ , et le propagateur de la mécanique quantique. L'énergie s'écrit alors uniquement en fonction de  $\Phi(z)$ . Enfin, le choix des probabilités d'essai, dans ces deux approches variationnelles, est fondamentalement différent. Il est tentant de relier directement les équations (3.35) et (2.29) en identifiant  $\Phi(z)$  avec la quantité définie en (3.2). Mais, à notre connaissance, il est impossible d'établir cette relation directe. La raison profonde est que les approximations faites sont différentes. Le terme en gradient carré dans (2.29) étant d'origine entropique [61], on peut cependant présumer que ce terme est en quelque sorte relié à la partie entropique de (3.35).

Comme nous ne pouvons aller plus avant dans la comparaison formelle, nous nous concentrons donc sur les résultats pour des chaînes infinies, limite pour laquelle la SCFT est calculable exactement. La minimisation de l'énergie (3.38) avec pour conditions de bord  $S_0 = a^{-2}$  et  $S(N \rightarrow \infty) = 0$  conduit à

$$S_{eq}(n) = \frac{k^{3/2}}{(n+k)^{3/2}} \quad (3.49)$$

où  $k = \left(\frac{2a^3}{\sqrt{3}v}\right)^{8/27}$  et avec (3.2) nous trouvons  $\Phi(z) \sim z^{-2}$  et  $\mathcal{F}^* \cong k_B T/a^2$ . Ces résultats sont identiques à ceux de la SCFT (chapitre 2) dans la zone centrale. Ainsi, dans la limite  $N \rightarrow \infty$ , en ce qui concerne le profil de la fraction volumique et la valeur de l'énergie libre à l'équilibre, les deux approches semblent conduire à des résultats identiques. Il existe cependant une différence importante. La minimisation de l'énergie (3.35) conduit à deux équations : une équation d'équilibre chimique et une équation d'équilibre mécanique, que nous appellerons **équation de structure**. En revanche, la minimisation de (2.29) conduit



uniquement à une équation sur  $\Phi(z)$ , c'est-à-dire une équation d'équilibre chimique local. En particulier, la SCFT ne permet pas de déterminer l'extension de la couche, les conditions limites étant, par exemple,  $\Phi(\infty) = 0$  ou  $\Phi(\infty) = \Phi_b$  dans les cas respectifs d'une solution diluée et d'une solution semi-diluée. Aucune dépendance en  $N$  ne peut donc être introduite de façon auto-cohérente, et elle est en général introduite *ad hoc*. Cela diffère de notre approche où l'indice de polymérisation,  $N$ , apparaît dans l'énergie libre. De plus, l'extension de la couche est déterminée en fonction de  $N$  [cf. éq. (3.8)] *à partir de l'équation de structure*. Nous pouvons voir là la distinction fondamentale entre les deux approches et la raison pour laquelle les calculs des corrections à l'énergie libre en fonction de  $N$  donnent des résultats différents. Nous considérons cet effet dans le chapitre suivant.

Ainsi, l'approche variationnelle suggère que la description des liquides de polymères aux interfaces nécessite deux fonctions, c'est-à-dire deux équations d'équilibre. Remarquons que c'est déjà le cas pour les brosses de polymères où les quantités fondamentales sont la densité de greffage,  $\sigma$ , et l'extension de la brosse,  $H$ . Par exemple, dans la théorie d'Alexander-de Gennes, la minimisation de l'énergie, éq. (2.3), par rapport à  $\sigma$  et  $H$ , conduit respectivement à un équilibre chimique et à un équilibre mécanique. Ceci contraste avec la théorie des solutions de polymères, qui se décrit bien à l'aide d'un seul champ, la fraction volumique,  $\Phi$  [47]. En ce sens, la SCFT généralise la description des inhomogénéités d'un liquide de polymères à l'aide de  $\Phi$  (théorie d'Edwards, fonctionnelle de la densité, approximation de la phase aléatoire) au cas des polymères aux interfaces. La longueur caractéristique de la «perturbation» introduite par la présence de la surface est alors  $\xi_E$ , quantité caractéristique de la solution. Pourtant, des arguments de lois d'échelle suggèrent que la taille de la couche est de l'ordre de la taille naturelle d'une chaîne en solution,  $R_F$  [44, 48]. Cette quantité ne peut pas s'obtenir à partir de  $\Phi$ , ce qui met en lumière une insuffisance de la SCFT, d'autant plus significative que  $R_F$  est bien plus grand que  $\xi_E$ .

La généralisation d'une théorie qui décrit la solution de polymères avec succès, aux polymères aux interfaces, est une démarche semblable à celle utilisée par Cahn et Hilliard [30] puis formalisée par Widom [131] dans le cas des liquides simples. Cependant lorsqu'il s'agit de polymères, une force supplémentaire intervient : la force élastique due à la connectivité des chaînes. La symétrie du système étant brisée près d'une surface, la force élastique devient inhomogène. Or, celle-ci ne peut pas s'écrire uniquement à l'aide de la fonction  $\Phi$ , comme le montre par exemple l'équation (2.3) dans le cas d'une brosse de polymères.

### 3.3. Comparaison avec les autres théories

On peut comprendre cet argument d'une manière plus imagée grâce à la Figure 3.5 : la SCFT ne permet pas, par exemple, de faire la distinction entre le cas où les chaînes sont des chaînes aléatoires de blobs compacts et celui où elles sont étirées, organisées comme des chaînes linéaires de ces mêmes blobs.

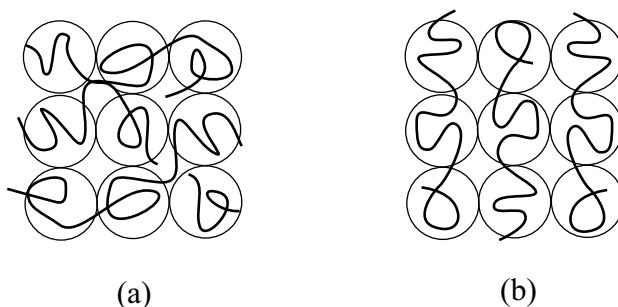


FIG. 3.5 – La théorie de champ moyen auto-cohérent qui est fondée sur une description à l'aide de la fraction volumique (qui fixe la taille des blobs) ne permet pas de distinguer le cas (a) du cas (b).

Enfin, remarquons que l'accord entre la théorie variationnelle et la théorie de champ auto-cohérent est meilleur dans le cas de l'adsorption que dans le cas des brosses, car à la fois les expressions en lois d'échelle et le profil de concentration sont identiques. Ceci reflète la pertinence du choix fait pour  $\mathcal{P}_E$  et confirme la validité de notre approximation (hypothèse 2) où l'on suppose tous les chemins identiques. Comme il a été montré dans la Réf. [122], nous attendons, dans le cas de couches polydisperses, une stratification de la position des bouts de chaîne libres loin de la surface. En effet, les bouts des longues chaînes situés plus loin de la surface que ceux des chaînes courtes bénéficient d'une pression osmotique plus faible, car la concentration décroît lorsqu'on s'éloigne de la surface. Dans la limite continue où toutes les tailles de chaînes (ou pseudo-boucles, dans notre cas) sont présentes, cet argument suggère que toutes les pseudo-boucles sont étirées de la même manière et cela valide ainsi notre choix.

#### 3.3.3 Couches adsorbées en bon solvant

De Gennes a proposé une généralisation de l'équation (2.29), valable dans l'approximation de champ moyen, au cas d'un bon solvant [44]. Nous comparons donc notre ap-

### Chapitre 3. Théorie de la fonctionnelle en lois d'échelle

---

proche variationnelle généralisée au cas d'un bon solvant à cette approche, dite approche de Widom-Cahn-de Gennes.

L'énergie libre de la couche (par unité de surface) s'écrit alors comme une fonctionnelle de la fraction volumique moyenne en monomères,  $\Phi(z)$  :

$$\begin{aligned}\mathcal{F}\{\Phi\} &= k_B T \int_0^\infty \frac{dz}{\xi^3(\Phi)} \left[ 1 + \left( \frac{\xi(\Phi)}{\Phi} \frac{d\Phi}{dz} \right)^2 \right] \\ &= \frac{k_B T}{a^2} \int_0^\infty dz \left[ \Phi^{9/4}(z) + \frac{1}{\Phi^{5/4}(z)} \left( \frac{d\Phi}{dz} \right)^2 \right]\end{aligned}\quad (3.50)$$

Tout comme pour l'équation (2.29), le premier terme correspond à l'énergie libre volumique (pression osmotique) et le second à l'entropie des chaînes à l'interface. Cette équation a été dérivée par de Gennes en suivant les travaux de Cahn puis Widom [161] sur les interfaces entre fluides simples. L'idée consiste à réévaluer le terme d'énergie volumique et le coefficient devant le gradient carré en prenant en compte le comportement «critique» des polymères en bon solvant. Le grand intérêt de l'équation (3.50) est qu'elle permet, lorsqu'on la minimise par rapport à  $\Phi$ , de retrouver les résultats en lois d'échelle et notamment le profil (2.40) avec le bon exposant [44]. Elle permet également de décrire les transitions entre les différents régimes asymptotiques. Cependant, cette équation reste basée sur de nombreuses approximations, longuement discutées par Widom dans la Réf. [161] pour le cas des liquides simples. En particulier, le terme en gradient carré dans (3.50) n'est pas justifié, tous les termes composés des dérivées de  $\Phi$  d'ordre supérieur devant normalement être inclus, car ils sont tous du même ordre de grandeur près de  $z = 0$ .

Nous constatons que la démarche de De Gennes consiste à généraliser l'équation (2.29) en renormalisant les interactions de volume exclu à l'aide des blobs de taille,  $\xi(\Phi)$ . Nous avons eu la même démarche pour généraliser les termes de pression osmotique et d'élasticité dans (3.46). Cela suggère que le terme entropique dans (3.50) comprend en quelque sorte à la fois l'effet lié à l'élasticité des chaînes et l'entropie de configuration induite par la présence de l'interface. Dans notre approche, ces deux effets sont, en revanche, découplés.

Enfin, l'énergie libre de Widom-Cahn-de Gennes (3.50) est une fonctionnelle de la fraction volumique,  $\Phi$ . Elle n'est donc pas généralisable au cas d'un fondu pour lequel,  $\Phi = 1$ , et, comme nous l'avons discuté précédemment, ne permet pas de déterminer, seule, la structure de la couche et en particulier son extension.

Semenov et Joanny [144, 95] décrivent les couches adsorbées en termes de boucles et

de queues en bon solvant en obtenant des profils de concentration pour les boucles et les queues à partir du résultat de De Gennes (2.40). Cette distinction entre boucles et queues est intimement reliée aux effets dus à la taille finie des chaînes. Il faut cependant noter que, dans notre approche, l'apparition de quantités dépendant de  $N$ , comme l'épaisseur de la couche  $H$ , a une origine complètement différente et provient de l'équation de structure, qui n'existe pas dans l'approche de Semenov et Joanny. D'ailleurs, nous ne faisons aucune distinction entre boucles et queues. Une discussion plus poussée sur cette différence est entreprise dans le chapitre suivant.

## 3.4 Conclusion

La théorie fonctionnelle en lois d'échelle est fondée sur deux hypothèses importantes : les boucles polydisperses formées par les polymères à l'interface sont décorréliées et leur extension, caractérisée par la fonction  $z(n)$ , est identique pour toutes les boucles. Cette seconde hypothèse semble réaliste mais seule l'observation expérimentale (par exemple par réflectivité de neutrons) des boucles formées permettrait de conclure quant à sa pertinence. La première hypothèse est à la base de l'obtention du terme en  $P(n) \ln P(n)$  dans l'équation (3.35). Dans l'approximation de champ moyen, elle est vérifiée (c'est dans cette approximation que nous avons dérivé formellement la fonctionnelle  $\mathcal{F}_E\{S\}$ ). Dans le cas d'un bon solvant, nous conservons ce terme entropique tel quel, ce procédé étant similaire à la conservation du terme en  $(\nabla\Phi)^2$  dans la fonctionnelle de Widom-Cahn-de Gennes [équ. (3.50)]. Notons que dans le cas d'un fondu (et d'une solution semi-diluée aux grandes échelles) le champ moyen reste justifié.

Les atouts de cette approche sont nombreux. Tout d'abord, elle s'adapte parfaitement aux lois d'échelle (utilisation des «blobs») et permet ainsi d'obtenir les bons exposants critiques dans les expressions des grandeurs caractéristiques des couches adsorbées. Ensuite, il s'agit d'un formalisme qui permet de décrire tous les types d'«attachement» de polymères à une surface, des brosses de polymères jusqu'aux couches adsorbées réversiblement. Enfin, l'équation de structure obtenue à partir de cette fonctionnelle conduit à la description précise de la structure de la couche, notamment lorsque le profil de concentration est plat, dans le cas de l'adsorption à partir d'un fondu ou d'une solution semi-diluée, où une théorie utilisant uniquement le champ  $\Phi$  n'apporte rien. Cette différence par rapport au cas

### **Chapitre 3. Théorie de la fonctionnelle en lois d'échelle**

---

des liquides simples (théorie de Cahn-Hilliard) est très probablement reliée à l'élasticité des polymères. Dans le chapitre suivant, nous étudions les propriétés tensio-actives des liquides polymères dans l'approche de la fonctionnelle en lois d'échelle, cas où, justement, les résultats diffèrent de ceux de l'approche en champ moyen.

## Chapitre 4

# Propriétés tensio-actives des liquides polymères

### 4.1 Introduction

Nous savons, depuis les travaux de Gaines et LeGrand [78, 106] à la fin des années 60, que la tension de surface,  $\gamma$ , des fondus de polymères varie avec la longueur des chaînes,  $N$ . Expérimentalement,  $\gamma$  croît avec  $N$  de façon significative pour atteindre une valeur limite,  $\gamma_\infty$ , pour les très longues chaînes. Outre qu'il puisse y avoir des conséquences liées à cet effet, comme la ségrégation des chaînes suivant leur longueur, cette observation soulève de nombreuses questions fondamentales et notamment théoriques.

En particulier, ce résultat pose une question qui semble incongrue au premier abord, mais qui se révélera essentielle d'après notre analyse : qu'est-ce qu'une interface de polymères ?

En thermodynamique classique, une interface séparant deux milieux différents est une surface mathématique infiniment mince. La tension de surface associée est alors tout simplement l'énergie nécessaire, par unité de surface, pour créer cette interface plane. Cette théorie classique de la capillarité, due à Laplace et Young au XIX<sup>e</sup> siècle, permet une bonne évaluation de l'ordre de grandeur de  $\gamma$ , notamment pour les milieux denses (solides, liquides condensés), mais elle ne tient pas compte des inhomogénéités de concentration présentes à l'interface (modèle à température nulle). Pour une interface séparant deux liquides simples (ou un liquide et sa vapeur), notés  $A$  et  $B$ , les outils de la physique statistique

## Chapitre 4. Propriétés tensio-actives des liquides polymères

---

permettent de relier  $\gamma$  aux variations de la concentration, sur une interface de taille  $\lambda$ , à la frontière des deux phases. L'interface acquiert une épaisseur et la tension de surface est définie comme l'excès d'énergie, ou plus précisément du grand potentiel d'excès, par unité de surface [131]. Ces deux grandeurs sont reliées à un paramètre  $\chi$  qui représente le coût en énergie (en unités de  $k_B T$ ) pour extraire une molécule de  $A$  du liquide  $A$  et l'échanger avec une molécule  $B$  placée dans le liquide  $B$  :  $\lambda \sim a/\sqrt{\chi}$  et  $\gamma \sim k_B T \rho a \sqrt{\chi}$  ( $a$  est la taille d'une molécule,  $\rho$  la densité moyenne dans l'interface).

L'idée naturelle est d'appliquer cette théorie, développée par Cahn et Hilliard [30, 131] pour l'étude des liquides simples, au cas d'un fondu de polymères. Nous trouvons dans la littérature deux approches de ce type.

D'une part, Dee et Sauer introduisent une dépendance en  $N$  dans l'énergie libre associée au liquide homogène [138] à partir de l'énergie de Flory-Huggins [47]. Cette théorie semi-empirique ( $\chi$  est un paramètre ajustable) utilise le principe des états correspondants et dérive une équation maîtresse reliant une tension de surface réduite, au volume et à la température de l'échantillon à l'aide de quelques paramètres ajustables (théorie de Poser et Sanchez) [138, 133, 134, 129, 157]. Ceux-ci sont ensuite déterminés en les ajustant pour chaque type de polymère. Cette approche associe la dépendance en  $N$  aux propriétés du liquide et non à l'organisation des chaînes à l'interface. Bien qu'intéressante par la large gamme de polymères étudiés, elle reste semi-empirique.

D'autre part, la théorie de champ moyen dans l'approximation du fondamental dominant, présentée au chapitre 2, a été utilisée pour décrire les interfaces entre deux fondus de polymères [83]. Elle est modifiée pour tenir compte de la dépendance en  $N$ , également observée pour ces systèmes. L'entropie de translation des chaînes a été ajoutée à l'énergie volumique [84, 153, 29, 163] et par ailleurs, une étude détaillée allant au-delà de l'approximation du fondamental dominant, faite par Semenov et Ermoshkin [70, 143], introduit une correction en  $N^{-1}$  dans la contribution liée aux gradients de concentration. Cette théorie a été souvent étendue au cas de la tension superficielle d'un fondu [163, 100].

Notons qu'il existe également des travaux numériques sur la tension de surface des fondus par Theodorou [157, 154, 155], utilisant à la fois le modèle de Scheutjens and Fleer et l'équation d'état de Poser et Sanchez, soit les deux approches présentées ci-dessus. Les prédictions quantitatives ne sont cependant pas améliorées.

Les approches en champ moyen aboutissent à la formule [106, 105, 164, 138]

$$\gamma(N) = \gamma_\infty - \frac{k}{N^\nu} \quad (4.1)$$

où  $k$  est une constante et  $\nu$  est un exposant égal à 1.

Toutefois, ces approches soulèvent trois problèmes :

1. Expérimentalement, dans le cas d'un fondu de polymères, la largeur de l'interface,  $\lambda$ , est très petite, de l'ordre de quelques Angströms ( $\lambda \sim a$ )<sup>1</sup>. Dans tous les cas, nous sommes très loin de la limite  $\lambda \gg a$  nécessaire pour justifier une approche de type Cahn-Hilliard. D'ailleurs, avant que, sous l'effet de la température,  $\lambda$  augmente de façon importante, les polymères se modifieront chimiquement.
2. D'un point de vue théorique, l'approche en champ moyen allant au-delà de l'approximation du fondamental dominant ne s'applique pas au cas de la tension de surface des fondus. En effet, alors que pour une interface entre deux polymères, le paramètre  $\chi$  est compris, selon le type de polymère, entre  $10^{-4}$  et  $10^{-1}$ , dans le cas d'une surface libre,  $\chi \gtrsim 1$ . L'application de la théorie de Cahn-Hilliard conduit alors à  $\lambda \simeq a$  et l'hypothèse essentielle dans cette dérivation consistant à supposer que la fraction volumique  $\Phi(z)$  est une fonction lentement variable (soit  $\lambda \gg a$ ) n'est pas justifiée.
3. La formule (4.1) ne reproduit pas de façon satisfaisante les mesures expérimentales. Comme l'ont montré Dee et Sauer [138], on trouve expérimentalement  $\nu \cong 2/3$  pour les petites masses (oligomères). Cette dépendance a été expliquée de façon empirique à l'aide du principe des états correspondants. De plus, elle ne prend pas en compte l'attraction spécifique des extrémités des chaînes à l'interface. Ces effets des bouts de chaînes ont pourtant expérimentalement une influence importante sur les mesures de  $\gamma(N)$  pour des fondus de polymères [166].

Par ailleurs, de Gennes propose un calcul en lois d'échelle relativement simple [49], basé sur l'attraction spécifique des extrémités. Ce calcul conduit à l'équation (4.1) avec  $\nu = 1/2$  et donc ne reproduit pas précisément les mesures expérimentales, mais incidemment, il soulève une question essentielle : où est l'interface ? En effet, selon cette approche, la surface libre ne perturbe pas le fondu uniquement sur  $\lambda$ , échelle des variations de  $\Phi$ , mais sur une épaisseur bien plus importante, qui est le rayon de giration d'une chaîne Gaussienne,  $R_G$ .

---

<sup>1</sup>Cette information nous a été donnée par F. Rieutord.



## Chapitre 4. Propriétés tensio-actives des liquides polymères

---

Silberberg a d'ailleurs suggéré dès 1981 [150] que la surface libre perturbe les conformations des macromolécules sur cette distance, induisant ainsi une dépendance des propriétés thermodynamiques de l'interface avec  $N$ .

Nous comprenons donc que le débat autour d'une théorie de la tension superficielle des fondus n'est pas simplement le jeu d'améliorer une description, mais bel et bien de départager deux «écoles» ou deux visions de l'interface profondément différentes : d'une part la vision «liquide» (Dee et Sauer, Semenov...), où les variations de  $\gamma$  sont reliées aux variations de la fraction volumique (échelle  $\lambda \simeq a$ ), d'autre part la vision «polymère», où  $\gamma$  est reliée aux variations de structure de la couche (échelle  $R_G$ ).

Or, nous avons précisément un outil adapté pour décrire les modifications de la structure induites par la surface libre avec la théorie variationnelle et la fonction  $S$  (chapitre 3).

Nous appliquons donc, dans ce chapitre, la théorie variationnelle au problème de la tension de surface des fondus de polymères (partie 4.3) et des solutions semi-diluées (partie 4.4) [10, 113]. Puis, une comparaison avec les mesures expérimentales est effectuée dans la partie 4.5 et permet de valider cette approche variationnelle. Enfin, la partie 4.7 traite le cas de fondus de polymères fonctionnalisés à leur bouts. Nous considérons ainsi, de façon plus détaillée, l'effet des bouts de chaînes sur les variations de  $\gamma(N)$ .

### 4.2 Cadre de l'étude

Dans ce chapitre, le calcul de la tension de surface d'un fondu ou d'une solution semi-diluée est relié au problème de l'adsorption de polymères sur une surface libre. La couche de polymères sépare donc le liquide polymère et l'air, comme schématisé sur la Figure 4.1. Pour une solution semi-diluée, la tension de surface du polymère pur est en général inférieure à celle du solvant. Ainsi, dans le cas du PDMS dans le toluène, cas que nous considérons par la suite,  $\gamma_{\text{PDMS}} = 21 \text{ mN/m}$  et  $\gamma_{\text{toluène}} = 28 \text{ mN/m}$ . L'adsorption du polymère sur la surface libre est donc possible. Pour calculer la tension de surface du liquide à partir de la théorie variationnelle développée au chapitre 3, nous faisons plusieurs hypothèses simplificatrices.

La première consiste à négliger la vapeur du liquide. Elle est évidemment négligeable dans le cas d'un fondu de polymères, voire d'une solution semi-diluée, car les polymères

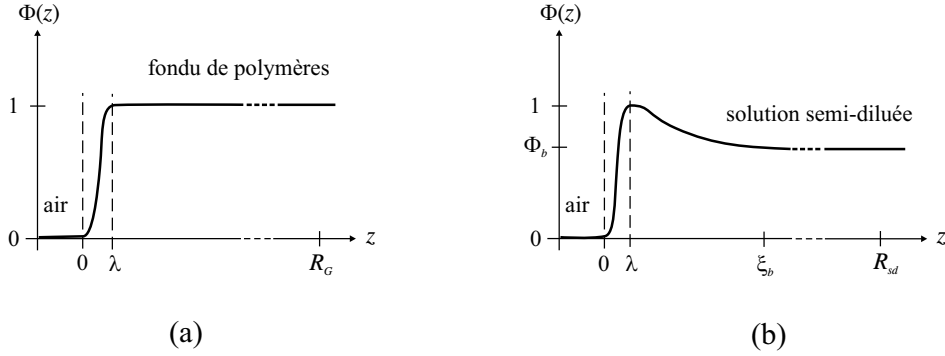


FIG. 4.1 – Allure des profils de fraction volumique en monomères à l'interface air/liquide : (a) fondu, (b) solution semi-diluée.

sont des macromolécules dont le point d'ébullition est atteint pour des températures très élevées, non accessible expérimentalement : bien avant d'atteindre cette température, les molécules subissent d'importantes modifications chimiques. Dans le cas de solutions semi-diluées, le solvant est, en pratique, constitué de cycles aromatiques (ainsi le toluène est un solvant souvent utilisé pour le PDMS) et sa vapeur saturante est également négligeable à la température ambiante.

Nous supposons également que la largeur de l'interface entre l'air et le liquide est infiniment petite (nous supposons une marche de Heaviside pour la fraction volumique ; cf. Figure 4.2). Comme nous l'avons précisé dans l'introduction, cette hypothèse est justifiée à la fois expérimentalement et théoriquement. Les largeurs typiques,  $\lambda$ , sont de quelques Å, ce qui est bien inférieur au rayon de giration d'un polymère apparaissant comme la taille caractéristique de la couche adsorbée. Par ailleurs, notre but dans cette étude est d'estimer la contribution à  $\gamma$  qui est purement reliée aux modifications de structure induites par la surface et nous négligeons donc la contribution qui est due aux variations de concentration sur  $\lambda$ . Nous négligeons également les ondes capillaires qui peuvent élargir l'interface. La réduction de la tension de surface due aux ondes capillaires peut cependant atteindre quelques mN/m pour  $\lambda = 5$  Å.

Nous supposons que les chaînes libres ne pénètrent pas dans la couche formée des polymères adsorbés, ce qui est une hypothèse grossière. Cependant, la question importante

## Chapitre 4. Propriétés tensio-actives des liquides polymères

est de savoir si cette interpénétration bouleverse les résultats en lois d'échelle du chapitre 3. Or, ces résultats ont été confirmés expérimentalement [107] et montrent qu'aucune nouvelle longueur caractéristique n'apparaît, ce qui signifie que les chaînes libres pénètrent dans la couche sur une longueur égale à  $R_G$ . Ainsi, cet effet modifie uniquement les facteurs numériques et pas significativement les différentes lois d'échelle.

Enfin, nous supposons le liquide incompressible.

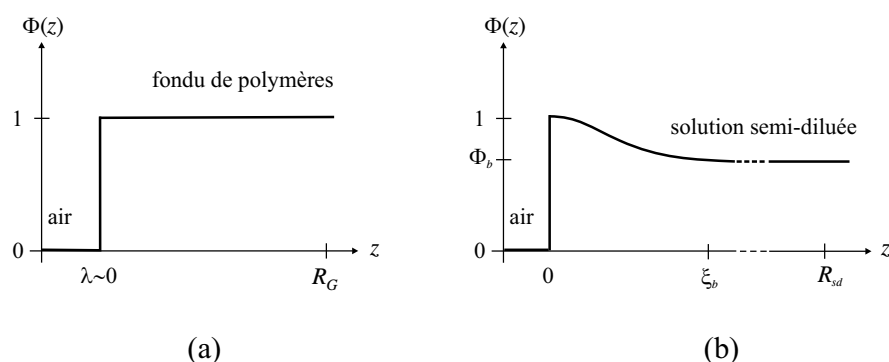


FIG. 4.2 – Notre modélisation des profils de fraction volumique en monomères à l'interface air/liquide représentés Figure 4.1 : (a) fondu, (b) solution semi-diluée.

L'air n'est pas un milieu neutre vis à vis du liquide de polymères. Les polymères perdent de l'énergie de cohésion à se trouver au voisinage de l'air plutôt qu'entouré du fondu. Il faut alors tenir compte des interactions entre les monomères et l'air que nous supposons de type van der Waals. Dans l'approximation de Hamaker [88], elles s'écrivent :

$$F_s \cong \int \frac{A_s}{6\pi z^3} [1 - \Phi(z)] dz + \int \frac{A_m}{6\pi z^3} \Phi(z) dz \quad (4.2)$$

l'intégration portant sur tout le demi-espace infini de la solution. Les quantités  $A_s$  et  $A_m$  sont les constantes de Hamaker respectives des systèmes solvant/paroi et monomère/paroi. Elles sont de l'ordre de  $10^{-21}$  J. Ces interactions étant à très courte distance, on peut modéliser, sans perte de généralités, cette interaction comme s'effectuant uniquement entre l'air et la première couche de monomères [44]. Dans le cas d'un fondu de polymères ( $\Phi = 1$ ) on trouve alors  $F_s = \gamma_m$  où  $\gamma_m = \frac{A_m}{12\pi a^2}$ . Dans le cas d'une solution de monomères, cette énergie libre s'écrit plus simplement  $F_s \cong \gamma_0 - \gamma_1 a^2 S_0$ , soit  $F_s \cong \gamma_0 - \gamma_1$  dans le cas d'une interface saturée en monomères ( $S_0 \cong a^{-2}$ ). Les quantités  $\gamma_0 = \frac{A_s}{12\pi a^2}$  et  $\gamma_1 = \frac{A_s - A_m}{12\pi a^2}$  sont

### 4.3. Tension de surface des fondus de polymères

respectivement la tension superficielle résultant des interactions entre le solvant et l'air et la différence de tension de surface liée au remplacement d'une molécule de solvant par un monomère dans la première couche. En toute rigueur, nous devrions prendre également en compte les interactions entre les monomères de la première couche [44]. Cela introduirait des termes d'ordre supérieur (en  $S_0^2, \dots$ ) et conduirait à une réévaluation de  $\gamma_1$ .

## 4.3 Tension de surface des fondus de polymères

### 4.3.1 Attraction spécifique des bouts de chaînes

Pour calculer la tension de surface d'un fondu de polymères, notre point de départ est l'énergie libre de la couche adsorbée (3.41). En effet, la création d'une interface dans un fondu de polymère brise la symétrie du système et entraîne la création de boucles à l'interface, comme le montre la Figure 4.3.

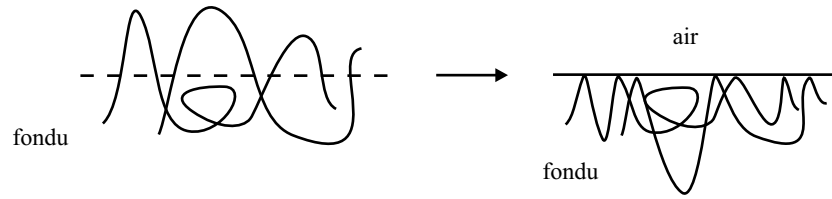


FIG. 4.3 – La formation d'une interface air/liquide dans un fondu de polymères conduit à la formation d'un système de boucles.

L'énergie libre (3.41) est donc le coût entropique associé à cette formation de l'interface. Cependant, un terme supplémentaire lié aux bouts de chaînes doit être ajouté [49]. Il tient compte de l'attraction spécifique par la surface des monomères situés en bout de chaîne (notés par la suite, monomères ( $t$ ) pour terminaux). Cette contribution tensio-active a deux origines :

- La première est enthalpique. En effet, les monomères ( $t$ ) ne formant qu'une seule liaison covalente avec leurs voisins, leur polarisabilité est légèrement différente de celle des monomères situés au milieu d'une chaîne (monomère ( $m$ )). Il s'ensuit une diminution de la tension de surface lorsque les monomères ( $t$ ) sont adsorbés [49].
- Mais il y a également une contribution d'origine entropique. En effet, lorsque des po-

lymères sont au contact d'une surface, leurs configurations sont limitées car la moitié de l'espace leur est interdit. Cette pénalité élastique est prise en compte dans l'élasticité des boucles [éq. (3.41)]. En revanche, comme nous supposons que toutes les pseudo-boucles se comportent de la même manière, nous faisons une sur-estimation : en réalité, certaines d'entre-elles sont accrochées à la surface par un monomère ( $t$ ). Dans ce cas, aucune pénalité entropique due à la présence de la surface n'intervient, les monomères ( $t$ ) sont donc favorisés à la surface. Cet effet a été mesuré expérimentalement [166]. Des simulations Monte-Carlo [102] et des calculs SCF [163] ont montré une augmentation de la densité des bouts de chaînes près de la surface.

Dans une description élémentaire, cette attraction spécifique des groupes terminaux est caractérisée par un paramètre unique,  $\Delta$ , défini de la façon suivante (Figure 4.4) : lorsque un monomère ( $t$ ) initialement situé dans la solution est amené au contact de la surface et remplace un monomère ( $m$ ) adsorbé précédemment, la différence d'enthalpie associée est  $-\Delta k_B T$ . Ainsi,  $\Delta > 0$  signifie que le système gagne une énergie et décrit donc l'attraction des extrémités. La quantité  $\Delta$  est de l'ordre de l'unité en l'absence de toute modification chimique des bouts de chaînes. Le cas de polymères fonctionnalisés à leurs bouts sera traité dans la partie 4.7. Wu *et al.* ont, à ce propos, montré que l'effet entropique des bouts de chaînes près de la surface peut être pris en compte par un potentiel à très courte distance d'amplitude  $k_B T$  [163].

Supposons que tous les bouts de chaînes sont en contact avec la surface, dès que  $\Delta > 0$ . Cette hypothèse sera discutée *a posteriori*. Dans ce cas, le nombre de monomères ( $t$ ) (2 par chaîne) est  $2\Gamma/N$ . L'énergie due à cette attraction spécifique s'écrit donc

$$F_t \cong -2\Delta k_B T \frac{\Gamma}{N} \cong -2\Delta k_B T \int_0^N \frac{S(n)}{N} dn \quad (4.3)$$

et la fonctionnelle (3.41) adaptée à notre problème se réécrit (par unité de surface)

$$F\{S\} \cong \frac{k_B T}{a^2} \int_1^N \left\{ [a^2 S(n)]^3 + [-a^2 S'(n)] \ln [-a^2 S'(n)] - \frac{2\Delta}{N} [a^2 S(n)] \right\} dn \quad (4.4)$$

En tenant compte de ce terme, l'équation d'équilibre des potentiels chimiques (3.13) se modifie en :

$$(a^2 S(n))^2 + \frac{S''(n)}{S'(n)} \cong \frac{2\Delta}{N} \quad (4.5)$$

Comme le paramètre  $\Delta$  est de l'ordre de l'unité, le membre de gauche de l'équation (4.5) est de l'ordre de  $1/N$ . La solution  $S_{eq}(n) \sim n^{-1/2}$  [éq. (3.17)] est donc acceptable tant que

### 4.3. Tension de surface des fondus de polymères

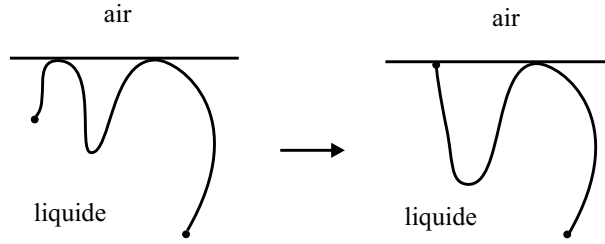


FIG. 4.4 – Lorsque un monomère d’une extrémité remplace un monomère situé au milieu de la chaîne, le système gagne une énergie enthalpique  $\Delta k_B T$ .

$a^2 S_{eq}(n)^2 \gg \frac{2\Delta}{N}$ , soit pour  $n \ll \frac{N}{\Delta}$ . Cette inégalité définit le régime d’adsorption faible des bouts de chaînes (régime de «surfactant faible» selon la terminologie de De Gennes).

Lorsque  $\Delta$  est plus grand que l’unité (régime de «surfactant fort»), la solution (3.17) n’est plus valable pour  $\frac{N}{\Delta} < n < N$ . Dans cette région le profil  $S_{eq}$  est alors plat [9]. En effet, le terme de droite de l’équation (4.5) force les chaînes à se «greffer» à leurs bouts, la structure de la couche est alors similaire à celle d’une brosse. Cela peut être le cas pour des fondus de polymères dont les bouts de chaînes ont été modifiés chimiquement et qui ont une très grande affinité avec la surface. Nous supposons par la suite  $\Delta \leq 1$ .

En pratique, il y a une restriction supplémentaire à notre modèle [49] : pour des valeurs très faibles de  $\Delta$ , seule une fraction des extrémités est capturée par la surface. Le coefficient 2 est alors incorrect et une étude détaillée sur l’adsorption des bouts de chaînes est nécessaire. Cette étude est faite dans la partie 4.7. Dans ce qui suit, nous supposons  $\Delta \simeq 1$  et nous utiliserons le résultat (3.17).

#### 4.3.2 Tension de surface

Lorsqu’on considère un fondu de polymères, la constitution de l’interface est la même que celle du fondu. Dans ce cas, le grand potentiel d’excès,  $\Omega_{ex}$ , se réduit à l’énergie libre d’excès. De plus, dans le cadre de la théorie variationnelle, les inhomogénéités sont caractérisées par le champ  $S_{eq}$ . La tension de surface s’écrit donc

$$\gamma = F\{S_{eq}\} - F_{\text{fondu}} \quad (4.6)$$

où  $F_{\text{fondu}}$  est l’énergie libre de notre état de référence, c’est-à-dire le fondu de polymères. Celui-ci n’a qu’une seule contribution énergétique qui est l’énergie élastique des

## Chapitre 4. Propriétés tensio-actives des liquides polymères

---

chaînes Gaussiennes. En attribuant l'énergie thermique  $k_B T$  à chaque chaîne, nous trouvons  $F_{\text{fondu}} \cong k_B T \frac{\Gamma}{N} \cong \frac{k_B T}{a^2 N^{1/2}}$ . En insérant la solution (3.17) dans l'énergie  $F$ , équation (4.4), la tension de surface s'écrit au final

$$\gamma(N, T) \cong \gamma_\infty + \beta \frac{k_B T \ln(N/N^*)}{a^2 N^{1/2}} \quad (4.7)$$

où  $\gamma_\infty = \gamma_m - C \frac{k_B T}{a^2}$ ,  $\beta$  et  $C$  sont des coefficients numériques de l'ordre de l'unité dont la valeur exacte a peu de sens dans notre description en «lois d'échelle». La quantité  $N^* \sim e^{\frac{8}{3}\Delta}$  qui apparaît dans l'équation (4.7) est un indice de polymérisation caractéristique du polymère considéré. En prenant  $\Delta \cong 1$ , nous trouvons  $N^* \sim 50$ .

Mathématiquement, la fonction définie par l'éq. (4.7) admet un maximum pour  $N_{\text{max}} \cong e^2 N^*$ . Elle croît tout d'abord pour des indices inférieurs à  $N_{\text{max}}$ , puis elle décroît lentement jusqu'à sa valeur asymptotique,  $\gamma_\infty$ . On peut le comprendre à partir de la compétition entre 2 effets : d'une part, l'attraction des bouts de chaînes vers la surface, d'autre part l'entropie des boucles. Cette compétition est arbitrée par le paramètre  $N^*$ . Nous trouvons que l'effet des bouts de chaînes domine pour  $N < N^*$ , car lorsque  $N$  augmente, la fraction des monomères situés aux extrémités diminue et l'énergie du système augmente, ce qui explique l'augmentation de  $\gamma$  pour  $N < N^*$ . Tandis que pour  $N > N^*$ , l'entropie associée à la polydispersité en taille des boucles domine. Plus  $N$  est grand, plus le nombre de configurations accessibles conduisant à la distribution macroscopique  $S$  est important, ce qui maximise l'entropie. Ainsi,  $\gamma$  diminue avec  $N$  pour  $N > N^*$ .

On attend que le paramètre  $N^*$  soit grand pour la plupart des polymères usuels non modifiés chimiquement à leurs extrémités. La différence  $\gamma_{\text{max}} - \gamma_\infty \sim \frac{1}{e N^{*1/2}}$  entre la valeur maximale et la valeur asymptotique est alors négligeable. D'un point de vue physique, nous pouvons donc séparer cette courbe en deux régions :

- pour  $N < N^*$  la tension de surface est une fonction croissante de  $N$  ;
- pour  $N > N^*$ ,  $\gamma$  est à peu près constant et égal à sa valeur asymptotique  $\gamma_\infty$ .

Qualitativement, l'équation (4.7) est donc en bon accord avec la formule (4.1), avec un exposant *apparent*,  $\nu(N)$ , qui est supérieur à 1/2 et qui augmente avec  $N$ . En particulier, le résultat (4.7) permet de comprendre que l'on observe un exposant effectif de 2/3 pour les petits  $N$  et de 1 pour les grands  $N$ .

La tension de surface (4.7) décroît linéairement avec la température du liquide  $T$ . Plaçons nous dans la limite  $N \rightarrow \infty$ . Le terme  $-C \frac{k_B T}{a^2}$  a deux origines : d'une part la pénalité

élastique,  $\frac{k_B T}{a^2}$ , associée aux monomères situés à la surface dont les configurations possibles sont plus restreintes, d'autre part l'entropie associée aux configurations des boucles. En effet, le second terme de (4.4) abaisse la tension de surface par rapport à une situation fictive où la distribution de boucles est fixée, un effet entropique qui augmente bien évidemment avec  $T$ . Le calcul montre que ce second effet est dominant.

## 4.4 Tension de surface des solutions semi-diluées

Dans cette partie, nous généralisons le calcul précédent au cas d'une solution semi-diluée. Nous déterminons tout d'abord la structure de la couche adsorbée en identifiant tout particulièrement l'action de la solution qui comprime la couche.

### 4.4.1 Structure de la couche pour une solution semi-diluée

Nous supposons que la première couche est saturée en monomères, soit  $S_0 = a^{-2}$ , c'est-à-dire qu'il s'agit d'un *couplage fort* selon la terminologie de De Gennes [44]. Cette hypothèse sera discutée lors de la comparaison avec les résultats expérimentaux. Enfin nous supposons que les chaînes libres et les chaînes adsorbées ne s'interpénètrent pas et qu'elles sont donc bien séparées.

### Energie libre et potentiel thermodynamique

L'énergie libre (3.46) déterminée dans le cas d'une couche adsorbée en bon solvant doit être modifiée afin de tenir compte de la pression osmotique exercée par la solution et du réservoir de monomères qu'elle constitue. Nous faisons donc l'étude dans l'ensemble grand-canonique isobare.

De plus, comme pour le cas des fondus de polymères, il s'avère que la tensio-activité des bouts de chaînes joue un rôle important dans la tension de surface de la solution. Cependant, dans le régime de «surfactant faible» ( $n \ll \frac{N}{\Delta}$ ), défini précédemment, elle n'intervient pas dans la structure de la couche. Par souci de simplicité, le solvant est considéré comme athermique, le volume exclu est  $v \cong a^3$ . Le cas général des bons solvants ( $0 < v < a^3$ ) et le cas particulier du solvant  $\Theta$  ( $v = 0$ ), sont considérés dans l'appendice B.

En utilisant l'équation (3.46), l'énergie libre  $F\{S, \dot{z}\}$  de la couche adsorbée s'écrit, par



unité de surface

$$F\{S, \dot{z}\} \cong \frac{k_B T}{a^2} \int_0^N \left[ (a^2 S(n))^{9/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{-5/4} + (a^2 S(n))^{5/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{7/4} + (-a^2 S'(n)) \ln(-a^2 S'(n)) - \frac{2\Delta}{N} a^2 S(n) \right] dn \quad (4.8)$$

Comme la solution est semi-diluée, elle exerce une pression osmotique,  $\Pi_b$ , sur la couche adsorbée. De plus, le système peut échanger des chaînes de polymères avec la solution. Ainsi, nous travaillons dans l'ensemble grand-canonique isobare, la pression et le potentiel chimique étant fixés par leurs valeurs dans la solution, respectivement notées  $\Pi_b$  et  $\mu_b$ . Le grand potentiel s'écrit donc, par unité de surface  $\Omega = F + \Pi_b H - \mu_b \Gamma$  où  $H$  est l'épaisseur de la couche et  $\Gamma$  le nombre de monomères adsorbés par unité de surface. Le potentiel thermodynamique approprié s'écrit

$$\Omega\{S, \dot{z}\} = F\{S, \dot{z}\} + \Pi_b \int_0^N \dot{z}(n) dn - \mu_b \int_0^N S(n) dn \quad (4.9)$$

L'énergie libre d'une solution constituée de monomères non connectés s'écrit  $F = \int f_{vol} dV = \int_{vol} (-\Pi_{os} + \mu \Phi) dV$  où  $\Pi_{os}$ ,  $\mu$  et  $\Phi$  sont respectivement la pression osmotique, le potentiel chimique et la fraction volumique. D'après les lois d'échelle appliquées aux solutions semi-diluées [47], la pression osmotique est  $\Pi_b = \Phi_b^2 \frac{\partial(f_{vol}/\Phi_b)}{\partial \Phi_b} \cong \frac{k_B T}{a^3} \Phi_b^{9/4}$  ce qui conduit à  $f_{vol} \cong \frac{4}{5} \frac{k_B T}{a^3} \Phi_b^{9/4}$  et

$$\mu_b \cong \frac{9}{5} \frac{k_B T}{a^3} \Phi_b^{5/4} \quad (4.10)$$

### Structure de la couche à l'équilibre

La minimisation du potentiel  $\Omega$  par rapport aux champs  $S$  et  $\dot{z}$  conduit à deux équations de Lagrange associées (les coefficients numériques de l'ordre de l'unité sont omis)

$$(a^2 S(n))^{9/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{-9/4} - (a^2 S(n))^{5/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{3/4} = \Phi_b^{9/4} \quad (4.11)$$

$$(a^2 S(n))^{5/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{-5/4} + (a^2 S(n))^{1/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{7/4} + \frac{S''(n)}{S'(n)} = \Phi_b^{5/4} + \frac{2\Delta}{N} \quad (4.12)$$

Les équations (4.11) et (4.12) ont une interprétation physique simple, schématisée sur la Figure 4.5. La première exprime l'équilibre mécanique de la couche. A l'équilibre, une

#### 4.4. Tension de surface des solutions semi-diluées

tranche d'épaisseur  $\delta z$  est soumise à trois contraintes normales : *a)* la force de rappel élastique des pseudo-boucles de constante de ressort  $k \sim \Phi^{1/4}$  en parallèle, *b)* la pression osmotique exercée par la solution, *c)* la pression osmotique exercée par la tranche elle-même qui tend à la dilater. L'équation (4.12) traduit l'égalité des potentiels chimiques généralisés de la tranche d'épaisseur  $\delta z$  et de la solution.

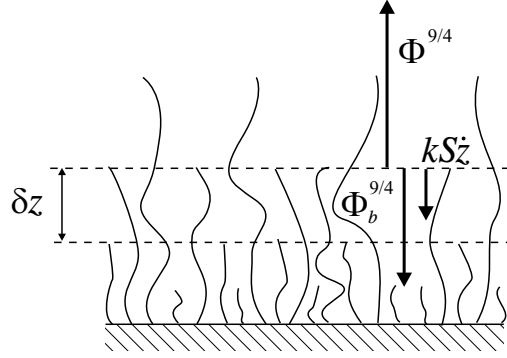


FIG. 4.5 – Version discrète de l'équilibre mécanique d'une couche de polymères polydisperses. Il s'agit d'une transposition de l'approche Alexander-de Gennes à la couche matérialisée en pointillés : le plan inférieur étant équilibré, on écrit l'équilibre des forces pour le plan supérieur. Celui-ci est soumis à 3 forces : la pression osmotique dans la couche  $\Phi^{9/4}(z)$ , la pression exercée par la solution  $\Phi_b^{9/4}$  et la force élastique des chaînes  $kS\dot{z}$ .

Nous allons résoudre ce système en considérant les régimes asymptotiques pour lesquels les solutions  $S(n)$  et  $\dot{z}(n)$  sont des lois de puissance. Nous distinguons ainsi deux régions dans la couche adsorbée : la **sous-couche interne** et la **sous-couche externe**.

Près de la surface, la couche ne «voit» pas la solution et les termes liés à la présence de la solution sont négligeables. Les équations (4.11) et (4.12) se simplifient donc en

$$(a^2 S(n))^{9/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{-9/4} = (a^2 S(n))^{5/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{3/4} \quad (4.13)$$

$$(a^2 S(n))^{5/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{-5/4} + (a^2 S(n))^{1/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{7/4} + \frac{S''(n)}{S'(n)} = 0 \quad (4.14)$$

dont les solutions sont les lois de puissance

$$S_{eq}(n) \cong \frac{1}{a^2 n^{6/5}} \quad (4.15)$$

$$z_{eq}(n) \cong an^{3/5} \quad (4.16)$$

Nous retrouvons la structure d'une couche adsorbée à partir d'une solution diluée, éq. (3.16). Lorsqu'on s'éloigne de la surface, l'approximation consistant à négliger la contribution de la solution n'est plus valable. Ceci apparaît lorsque  $S_{eq}(n_c)^{9/4} z_{eq}(n_c)^{-9/4} \sim \Phi_b^{9/4}$ , ce qui définit un indice monomérique caractéristique  $n_c \cong \Phi_b^{-5/4}$ . La longueur correspondante est alors  $an_c^{3/5} \cong a\Phi_b^{-3/4} \cong \xi_b$ , la longueur de corrélation des interactions de volume exclu dans la solution.

Pour des distances plus grandes que  $\xi_b$ , soit pour  $n_c \leq n \leq N$ , nous atteignons un régime pour lequel le terme élastique de l'équation (4.11) devient négligeable devant la pression osmotique de la solution. Cette dernière s'équilibre alors avec la pression osmotique dans la couche. Les équations (4.11) et (4.12) se simplifient et conduisent à

$$a^3 \frac{S(n)}{z(n)} \cong \Phi_b \quad (4.17)$$

$$\frac{(a^2 S(n))^2}{\Phi_b^{7/4}} + \frac{S''(n)}{S'(n)} \cong \frac{2\Delta}{N} \quad (4.18)$$

*A priori*,  $\Delta$  est de l'ordre de l'unité, si bien que le membre de droite de l'équation (4.18) est de l'ordre de  $1/N$ , ce dernier terme est donc négligeable dans la détermination de la structure de la couche. Les solutions du système d'équations (4.17) et (4.18) sont

$$S_{eq}(n) \cong \frac{\Phi_b^{7/8}}{a^2 n^{1/2}} \quad (4.19)$$

$$z_{eq}(n) \cong a \frac{n^{1/2}}{\Phi_b^{1/8}} \quad (4.20)$$

Notons que  $\Phi = \Phi_b$ . A la fois  $S_{eq}(n)$  et  $z_{eq}(n)$  dépendent de  $\Phi_b$  ce qui est le reflet de l'influence de la solution semi-diluée. La dépendance de  $z_{eq}$  avec  $n$  suit la loi de Daoud pour l'extension d'une chaîne polymérique dans une solution semi-diluée, montrant là encore que les chaînes ne sont que marginalement étirées [37].

Ainsi, le profil de boucles à l'équilibre s'écrit, dans le régime de surfactant faible (Figure 4.6)

$$S_{eq}(n) \sim \begin{cases} \frac{1}{a^2 n^{6/5}} & \text{pour } n < n_c \sim \Phi_b^{-5/4} \\ \frac{\Phi_b^{7/8}}{a^2 n^{1/2}} & \text{pour } n_c < n < N \end{cases} \quad (4.21)$$

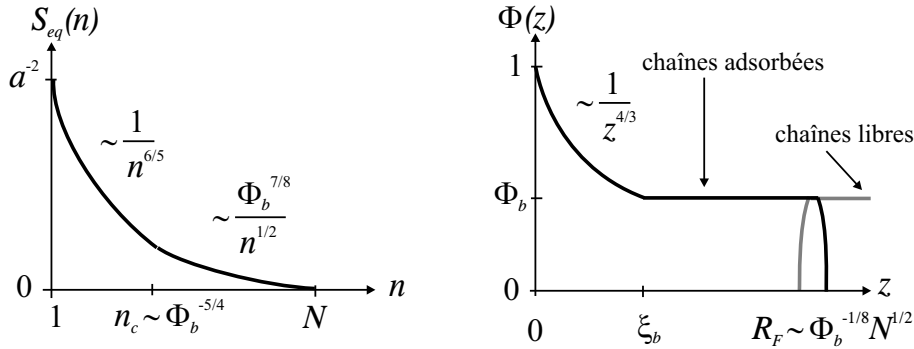


FIG. 4.6 – A gauche : Représentation qualitative du profil de boucles  $S_{eq}$  vs.  $n$  dans la couche adsorbée à partir d’une solution semi-diluée (fraction volumique  $\Phi_b$  dans la solution). Deux régions apparaissent : auto-similaire pour  $1 < n < n_c$  et dépendant de  $\Phi_b$  pour  $n_c < n < N$ . A droite : Fraction volumique en fonction de la distance à la surface  $z$ .

Nous déduisons donc l’épaisseur de la couche composée des chaînes adsorbées

$$H = \int_0^N \dot{z}_{eq}(n) dn \cong a \Phi_b^{-1/8} N^{1/2} \quad (4.22)$$

L’épaisseur  $H$  est donc la taille naturelle d’une chaîne en solution semi-diluée,  $R_{sd}$ , ce qui est un résultat très général. Notons que  $H$  se réécrit  $\xi_b(N/n_c)^{1/2}$  et qu’on est tenté d’interpréter ce résultat comme un empilement compact de blobs de taille  $\xi_b$ . Mais cette image n’est pas tout à fait exacte, comme nous allons le montrer.

Par ailleurs, le nombre (par unité de surface) de monomères formant les chaînes adsorbées est

$$\Gamma = \int_0^N S(n) dn \cong a^{-2} (1 + \Phi_b^{7/8} N^{1/2}) \quad (4.23)$$

Cette loi a été proposée par Marques et Joanny en utilisant une interpolation linéaire [117]. L’équation (4.23) suggère, comme l’ont mentionné Daoud et Jannink [38], que deux limites doivent être distinguées : lorsque  $\Phi_b \ll N^{-4/7}$ , alors  $\Gamma \cong a^{-2}$ , le nombre de monomères adsorbés par chaîne varie comme  $N$ , alors que pour  $\Phi_b \gg N^{-4/7}$ ,  $\Gamma \cong a^{-2} \Phi_b^{7/8} N^{1/2}$  et le nombre de monomères adsorbés par chaîne varie comme  $N^{1/2}$ . Cette loi a été vérifiée expérimentalement [35, 14] en mesurant les isothermes d’adsorption [1].

Une représentation géométrique simple et continue à l’aide de blobs est associée à ces résultats, bien que la sous-couche interne et la sous-couche externe aient une structure

différente (Figure 4.7).

La sous-couche interne ( $a < z < \xi_b$ ) est formée de blobs auto-similaires dont la taille  $\xi(z) \sim z$ . Ces blobs reflètent l'équilibre entre la pression osmotique et la force élastique. Ainsi, à une échelle inférieure à la taille du blob, le polymère suit une marche aléatoire auto-évitante. Aux échelles supérieures, les pseudo-boucles forment, sous l'action de la force élastique, une chaîne étirée, dans la direction perpendiculaire à la surface, de blobs qui ne se recouvrent pas.

La sous-couche externe ( $\xi_b < z < R_{sd}$ ) fait apparaître deux longueurs caractéristiques,  $\xi_b$  et  $\Lambda$ . Elle sont reliées aux deux forces qui s'exercent sur la couche : la pression de la solution et la force élastique. Comme la couche est comprimée, la pression osmotique dans la couche s'ajuste pour équilibrer la pression extérieure. La taille des blobs de concentration dans la couche est donc fixée par la solution à  $\xi_b$ . En revanche, comme la force élastique est plus faible, les blobs élastiques [8] (taille  $\Lambda$ ), sont plus grands que  $\xi_b$ . La force élastique étant unidirectionnelle, ils se recouvrent latéralement. Leur taille n'est pas fixée par la distance moyenne,  $D$ , séparant deux demi-boucles, mais par la loi de Pincus [127]  $\Lambda(n) = \frac{k_B T}{f(n)}$  où  $f(n)$  est la force de traction exercée sur le blob contenant le monomère  $n$ . Celle-ci étant faible, c'est une fonction linéaire de l'extension de la chaîne :  $f(n) \simeq \frac{k_B T}{a^2} \frac{dz/\xi_b}{dn/g}$ . On obtient alors  $\Lambda(n) \sim a^2 \Phi_b^{-1/4} / \dot{z}_{eq} \sim z$ . Ainsi pour  $z < \xi_b$  la pseudo-boucle suit une statistique auto-évitante, pour  $\xi_b < z < \Lambda$  elle est idéale et pour  $z > \Lambda$  elle est marginalement étirée.

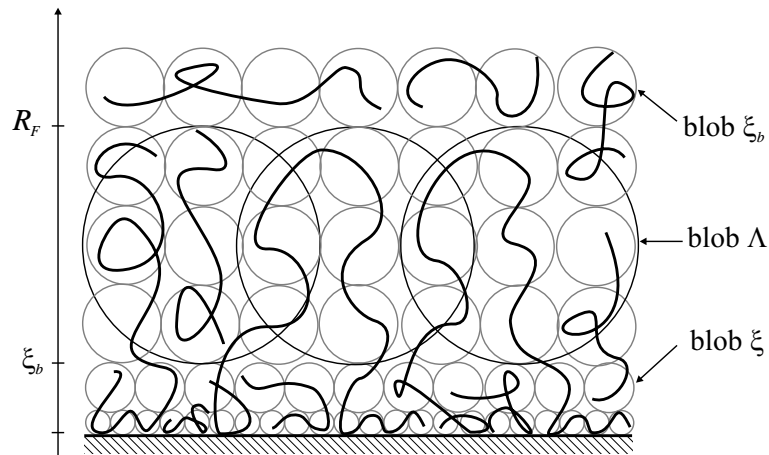


FIG. 4.7 – Vision «blob» de la couche adsorbée.

#### 4.4. Tension de surface des solutions semi-diluées

Cette théorie permet de décrire de façon continue la structure d'une couche de polymères adsorbés au contact d'une solution diluée, semi-diluée et un fondu de polymères.

- Dans le cas d'une solution diluée ( $\Phi_b \rightarrow 0$ ),  $\Pi_b$  et  $\mu_b$  sont négligeables, ce qui revient à minimiser  $F$  directement. Mathématiquement, ceci est équivalent à remplacer, dans les équations (4.11) et (4.12),  $\Phi_b$  par la fraction volumique de recouvrement,  $\Phi^* \cong N^{-4/5}$ . On a alors  $n_c \sim N$ , et la région comprimée disparaît. Nous retrouvons ainsi le profil de boucles  $S_{eq}(n) \cong 1/a^2 n^{6/5}$ , l'équation de structure,  $z_{eq}(n) \cong an^{3/5}$ , et l'épaisseur  $H \cong aN^{3/5}$  [9].
- Le cas d'un fondu de polymères se retrouve dans la limite  $\Phi = 1$ . La couche isolée disparaît ( $n_c \cong 1$ ), et le profil de boucles devient  $S(n) \sim a^{-2} n^{-1/2}$ . L'épaisseur de la couche est alors de l'ordre de l'extension Gaussienne d'une chaîne polymère.

#### Discussion

Plusieurs travaux [117, 38, 144, 145] ont envisagé l'adsorption d'une couche de polymères à partir d'une solution semi-diluée. Dans l'ensemble, les résultats concernant  $H$  et  $\Gamma$  concordent. Cependant, quelques différences apparaissent.

Marques et Joanny [117] puis Daoud et Jannink [38] ont argumenté, en utilisant des lois d'échelle, que la taille maximale des boucles est  $z^* \simeq N\Phi_b^{3/4}$  pour  $\Phi_b < \Phi_2 \simeq N^{-4/7}$  et  $R_{sd}$  pour  $\Phi_b > \Phi_2$ . Nous trouvons, en revanche, que toutes les tailles de boucles entre  $a$  et  $R_{sd}$  sont permises, quelle que soit la valeur de  $\Phi_b$  dans le régime semi-dilué. En effet, par hypothèse, nous avons décrit la couche adsorbée comme un continuum où les pseudo-boucles peuvent être formées de  $n$  monomères, avec  $1 < n < N$ . L'entropie associée à cette polydispersité en taille est maximisée en permettant toutes les tailles de boucles à l'équilibre. Dans cette vision, la couche adsorbée est considérée comme une couche très polydisperse où toutes les demi-boucles jouent un rôle déterminant. En utilisant la distribution en taille des boucles  $P(m)$ , on détermine la taille moyenne des boucles, donnée par  $\int_0^N mP(m)dm \cong a^2\Gamma \cong 1 + \Phi^{7/8}N^{1/2} \lesssim H$ . Cette valeur diffère de celle trouvée par Daoud et Jannink.

En utilisant l'approche champ-moyen présentée dans le chapitre 2, Semenov et Joanny [144, 145] ont également étudié l'adsorption à partir d'une solution de polymères. Ils ont identifié plusieurs régimes en fonction de  $\Phi_b$  en distinguant soigneusement les régions de la couche dominées par les boucles de celles dominées par les queues. Lorsque la solu-

tion est semi-diluée ( $\Phi_b > N^{-1/2}$  en champ moyen), un seul régime apparaît : le régime dit concentré, pour lequel le profil de concentration est dominé par les boucles pour  $0 < z \ll R_G$ . Les corrections dues aux queues sont alors évaluées à l'ordre de la réponse linéaire, conduisant à un profil de concentration dominée par les queues uniquement pour  $z \sim R_G$ . Aucune longueur caractéristique autre que  $\xi_E$  et  $R_G$  n'apparaît dans le problème. Cette approche permet une description fine des contributions dues aux boucles et aux queues et confirme la prédominance des boucles dans le cas d'une solution semi-diluée. Cependant, l'approximation de champ moyen n'est valable que pour un solvant «académique» tel que  $v < a^3 N^{-1/2}$ . Une généralisation au cas d'un bon solvant est abordée à partir des résultats de De Gennes [44, 45]. Dans l'ensemble, les résultats sont identiques à ceux de Marques et Joanny [117] et Daoud et Jannink [38]. Comme, dans ce cas, la dépendance de la concentration de recouvrement  $\Phi^*(N)$  varie, les positions des concentrations de transition  $\Phi_1 \simeq N^{-2/3}$  et  $\Phi_2$  déterminées dans l'approximation de champ moyen, changent par rapport à  $\Phi^*$ , elles sont alors associées aux régimes *semi-dilué queues* et *semi-dilué boucles* décrits dans le chapitre 2. En effet, ceux-ci apparaissent, dans le cas d'un bon solvant, lorsque la solution est semi-diluée. Semenov et Joanny font l'hypothèse que la structure de la couche en bon solvant est qualitativement identique à celle en champ moyen. Une distinction émerge alors, entre un régime où domine les boucles pour  $z < z^*$  et un autre constitué essentiellement de queues pour  $z > z^*$ . Cependant, lorsque les chaînes sont longues, c'est-à-dire que  $\Phi_b > \Phi_2$ , la longueur caractéristique,  $z^*$ , est du même ordre que  $R_{sd}$ . On ne peut alors plus distinguer les boucles et les queues. C'est principalement ce cas que nous considérons dans cette partie, et nos résultats sont donc cohérents avec ceux de Semenov et Joanny. L'existence de la distance  $z^*$  dans le cas d'un bon solvant est sujette à caution : le point de départ de l'approche de la Réf. [144] est le profil déterminé par de Gennes, trouvé en supposant qu'il n'y a aucune longueur caractéristique dans le problème. Comment donc expliquer l'apparition de  $z^*$  ? Il n'existe actuellement aucune confirmation expérimentale de l'existence de ces transitions aux concentrations  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$ .

Semenov et Joanny trouvent une petite zone de déplétion, caractérisée par un creux dans le profil de la fraction volumique, quel que soit le régime, dilué, semi-dilué et concentré. Cette déplétion est due, dans le régime dilué, au coût en énergie important associé à la pénétration d'une chaîne libre de la solution dans la couche adsorbée. En effet, la pression osmotique dans la couche adsorbée est bien plus importante que celle exercée par la solution

#### 4.4. Tension de surface des solutions semi-diluées

---

diluée. La zone située à l'extrémité de la couche est donc pratiquement vide de chaînes et la concentration y est plus faible que dans la solution. On retrouve alors une zone de dépletion près de la paroi en  $z \sim \xi_E$ . Lorsque  $\Phi_b$  augmente (solution semi-diluée), Semenov et Joanny situent cette zone entre  $\xi_E$  et  $R_G$ . Pourtant, la pression osmotique est, dans cette région, du même ordre de grandeur que dans la solution. Notre théorie prédit donc une décroissance monotone de la fraction volumique  $\Phi$  avec  $z$  et nous ne prédisons pas de zone de dépletion.

Par ailleurs, Semenov et Joanny prédisent une variation «anormale» du nombre de monomères par unité de surface,  $\Gamma$  :  $\Gamma$  diminue avec  $N$  pour les très longues chaînes,  $N \gg 10^7$ . Dans leur description, la distinction entre queues et boucles est un effet de taille finie ( $N$  fini), les queues «disparaissant» dans le cas  $N \rightarrow \infty$ . Ainsi, la contribution des queues à la fraction volumique diminue lorsque  $N$  augmente tandis que la contribution des boucles ne varie pas. C'est cette diminution de la contribution des queues qui est à l'origine de celle de  $\Gamma$ . Dans notre description, en revanche,  $\Gamma$  augmente toujours avec  $N$ . Réécrivons notre résultat (4.23) comme  $\Gamma \simeq \Gamma_1 + a^{-2}\Phi_b H$ . La quantité  $\Gamma_1$  correspond à la quantité de monomères dans la sous-couche isolée. De manière significative,  $\Gamma_1$  est indépendant de  $N$ . Supposons que l'on augmente  $N$  à fraction volumique constante. Comme  $H$  augmente avec  $N$ , nous trouvons que  $\Gamma$  augmente avec  $N$ . Autrement dit, l'augmentation de  $\Gamma(N)$  est reliée à celle de la taille moyenne des pseudo-boucles avec  $N$ . Nous constatons ici que la dépendance en  $N$  de quantités caractéristiques de la couche,  $H$  et  $\Gamma$ , n'a pas du tout la même origine dans ces deux approches. Alors qu'elle est liée à l'apparition d'une distinction entre queues et boucles chez Semenov et Joanny, elle est inhérente, dans notre approche, à la structure de la couche formée de boucles dont la taille moyenne est une fonction croissante de  $N$ .

##### 4.4.2 Tension de surface

Dans le cas d'une solution semi-diluée de polymères, à la différence du cas fondu, deux constituants sont présents : les monomères et le solvant. La constitution en monomères de l'interface est en général différente de celle de la solution. L'utilisation du grand potentiel est alors nécessaire. La tension superficielle est donnée par

$$\gamma = \Omega\{S_{eq}, z_{eq}\} - \Omega_{\text{solution}} \quad (4.24)$$



## Chapitre 4. Propriétés tensio-actives des liquides polymères

---

Par construction,  $\Omega_{\text{solution}} = 0$  pour un mélange binaire solvant/monomères. En revanche, dans le cas d'une solution de polymères, il faut tenir compte de la structure interne des macromolécules. Ainsi,  $\Omega_{\text{solution}}$  se réduit à l'entropie élastique pour une tranche de solution d'épaisseur  $H$ . De façon semblable au cas du fondu de polymères, nous obtenons donc  $\Omega_{\text{solution}} \cong k_B T \frac{\Gamma}{N} \cong k_B T \frac{\Phi_b^{7/8}}{a^2 N^{1/2}}$ . Dans ce qui suit, nous travaillons dans le cas  $\Phi_b \gg N^{-4/7}$ , et d'après l'éq. (4.23) nous approximations  $\Gamma \cong a^{-2} \Phi_b^{7/8} N^{1/2}$ . On peut noter qu'en pratique le domaine  $N^{-4/5} \ll \Phi_b \ll N^{-4/7}$  est très restreint. Le potentiel  $\Omega\{S_{eq}, z_{eq}\}$  se calcule en insérant les solutions pour les sous-couches interne et externe dans les équations (4.9) et (4.24). Lors de ce calcul, nous remarquons que dans l'intervalle  $n_c \leq n \leq N$ , l'énergie volumique  $F_{vol}$  est compensée par  $(\mu_b \Phi_b - \Pi_b)H$ , si bien qu'il ne reste plus que les termes élastiques et entropiques. Le calcul aboutit à

$$\gamma(\Phi_b, N) \cong \gamma_0 - \gamma_1 + \frac{k_B T}{a^2} \left[ -\alpha \Phi_b^{5/4} + \beta \frac{\Phi_b^{7/8}}{N^{1/2}} \ln \left( \frac{N}{\Phi_b^{7/12} N^*} \right) + \delta \Phi_b^{3/2} \right] \quad (4.25)$$

où  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$  sont des coefficients numériques positifs de l'ordre de l'unité. Le coefficient  $\beta$  est le même que celui apparaissant dans l'équation (4.7), issu du calcul de la tension de surface des fondus de polymères. Le signe du coefficient  $\delta$  n'est pas facile à déterminer avec les lois d'échelle, car il résulte de la somme de différents termes de même ordre de grandeur. Cependant, la théorie de champ moyen dans l'approximation du fondamental dominant conduit à un développement de  $\gamma$  en puissances de  $\Phi_b$  dont le terme correspondant,  $\Phi_b^{3/2}$ , a un signe positif. Nous supposons donc que  $\delta$  est positif. L'indice de polymérisation  $N^* \cong e^{\frac{8}{3}\Delta}$  est identique à celui trouvé dans le cas d'un fondu de polymères. Il est caractéristique du polymère considéré.

Tant que la fraction volumique en monomères n'est pas trop grande,  $\Phi_b \ll 1$ , nous pouvons nous contenter des termes dominants de l'équation (4.25) et nous approximations la formule (4.25) suivant

$$\gamma(\Phi_b, N) \cong \gamma_{ext} - \alpha \frac{k_B T}{a^2} \Phi_b^{5/4} + \beta \frac{k_B T}{a^2} \frac{\Phi_b^{7/8}}{N^{1/2}} \ln \left( \frac{N}{\Phi_b^{7/12} N^*} \right) \quad (4.26)$$

où  $\gamma_{ext} \cong \gamma_0 - \gamma_1$  est la valeur de  $\gamma$  extrapolée à dilution infinie ( $\Phi_b \rightarrow 0$ ). Deux cas limites sont intéressants.

Dans la limite de chaînes infinies,  $N \rightarrow \infty$ , nous trouvons :

$$\gamma(\Phi_b, N \rightarrow \infty) \cong \gamma_{ext} - \alpha \frac{k_B T}{a^2} \Phi_b^{5/4} \quad (4.27)$$

## 4.5. Comparaison avec les résultats expérimentaux

---

Cette expression est précisément le résultat de l'approche de type Widom-Cahn-de Gennes [44]. Il peut être retrouvé de la manière suivante. Lorsque les chaînes de polymères ont une taille infinie, la couche est définie uniquement par la sous-couche interne, autrement dit le domaine auto-similaire. Cette augmentation de la fraction volumique à un coût en énergie, quantifiée par l'équation de Gibbs  $d\gamma = -\Gamma d\mu$ . Comme  $\Phi(z) \cong (a/z)^{4/3}$  dans le domaine auto-similaire, l'adsorbance  $\Gamma \cong 1/a^2$  est au premier ordre indépendante de  $\Phi_b$ . Or,  $\mu \cong k_B T \Phi_b^{5/4}$  dans la solution, donc en intégrant directement, on obtient la contribution à la tension de surface  $\Delta\gamma \simeq -k_B T \Phi_b^{5/4}/a^2$ . Nous pouvons comprendre de façon simple pourquoi son signe est négatif : lorsque  $\Phi_b$  augmente, le potentiel chimique dans la solution augmente et la différence de potentiel chimique nécessaire pour amener un monomère de la solution à l'interface diminue. La formation de l'interface a donc un coût plus faible en énergie. Le dernier terme de l'équation (4.26) est le terme correctif pour  $N$  fini. Il résulte de la compétition entre l'effet des bouts de chaînes et l'entropie liée à la polydispersité en taille des boucles. Il est l'analogue du terme  $\ln(N/N^*)/N^{1/2}$  dans l'éq. (4.7) des fondus.

Il est à noter que les termes en  $\Phi_b^{5/4}$  et  $\Phi_b^{3/2}$  dans (4.25) ont également été trouvés par Bouchaud et Daoud [26] en utilisant la formule de Gibbs. Dans ce travail, on trouve également les variations de  $\gamma(\Phi_b, N)$  dans le régime dilué. En revanche, dans les régimes semi-dilué et concentré de la Réf. [26], le terme couplant  $\Phi_b$  et  $N$  de l'équation (4.25) n'a pas été déterminé.

En extrapolant l'équation (4.25) dans le régime concentré ( $\Phi_b \rightarrow 1$ ), nous retrouvons la formule (4.7) que nous avons trouvée pour la tension de surface des fondus de polymères.

Enfin, notons que, dans l'équation (4.26), nous avons négligé un terme supplémentaire de l'ordre de  $-\frac{k_B T}{a^2} \frac{2\Delta}{N}$ , ce qui suggère que la valeur extrapolée  $\gamma_{ext}$  puisse dépendre de  $N$ . Ce terme provient du 1<sup>er</sup> terme du membre de droite de l'équation (4.23) mais il est négligeable devant les autres termes de l'éq. (4.26).

## 4.5 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Bien entendu, notre approche est de type lois d'échelle et elle ne se propose pas de déterminer autre chose que des dépendances formelles, car nous ne pouvons donner de sens aux coefficients numériques que nous obtenons. Il n'en reste pas moins qu'il est tentant de confronter nos résultats directement aux données expérimentales. La confrontation des

## Chapitre 4. Propriétés tensio-actives des liquides polymères

---

théories d'échelle avec les expériences posent plusieurs problèmes :

- Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 1, le squelette de la chaîne polymérique a une flexibilité finie. Nous devons identifier le monomère théorique (longueur  $a$ , masse moléculaire  $M_{n0}$ ) avec un monomère effectif de taille  $C_\infty l$  et de masse  $C_\infty m$ , où  $l$  et  $m$  sont respectivement la taille et la masse moléculaire du monomère chimique. Les valeurs de  $C_\infty$  pour les différents monomères étudiés se trouvent dans la littérature. Elles sont reportées dans le Tableau 4.1.
- Les échantillons ne sont jamais strictement monodisperses. Ils sont caractérisés par un indice de polydispersité  $I$  défini par

$$I = \frac{\langle M_w \rangle}{\langle M_n \rangle} \quad \text{avec} \quad \langle M_w \rangle = \frac{\sum_i (n_i M_i) M_i}{\sum_i (n_i M_i)} \quad \text{et} \quad \langle M_n \rangle = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (4.28)$$

$i$  désignant l'indice des chaînes de masse molaire  $M_i$  en nombre  $n_i$ . Cet indice  $I$  varie entre 1 et 1.7 selon les échantillons étudiés. Les échantillons sont considérés conventionnellement comme monodisperses si  $1 < I < 1.2$ . Mais même faible, il est possible que la polydispersité influe sur les résultats, car une ségrégation des chaînes selon leur longueur peut apparaître à la surface.

	PE	PDMS	PTFE
$C_\infty$	7	5	24
$a$ (nm)	1.08	0.73	3.7
$M_{n0}$ (g/mol)	98	370	1200
$\gamma_0$ (mN/m)	53.71	37.78	43.96
$-\partial\gamma/\partial T _{M_n \rightarrow \infty}$ ( $10^{-2}$ mN/m/K)	6.187	5.786	6.377
$\beta$	$0.85 \pm 0.04$	$0.10 \pm 0.03$	$7.9 \pm 0.02$
$N^*$	$27 \pm 3$	$48 \pm 5$	$4 \pm 1$

TAB. 4.1 – Valeurs expérimentales des quantités  $a$ ,  $M_{n0}$  (d'après [2, 111]),  $\gamma_0$  et  $-\partial\gamma/\partial T|_{M_n \rightarrow \infty}$  (d'après [164]) pour le PDMS, PE et PTFE.

---

## 4.5. Comparaison avec les résultats expérimentaux

### 4.5.1 Fondus de polymères

La tension de surface des fondus de polymères (4.7) se réécrit en fonction de la température et de la masse moléculaire des polymères,  $M_n = NM_{n0}$ , comme

$$\gamma(M_n, T) \cong \gamma_\infty + \beta M_{n0}^{1/2} \frac{k_B T \ln(M_n/M_n^*)}{a^2 M_n^{1/2}} \quad (4.29)$$

où  $M_n^* \cong N^* M_{n0}$ . Nous ajustons les données expérimentales pour examiner successivement la dépendance en masse moléculaire de  $\gamma$ , puis la dépendance en température.

#### Dépendance en masse moléculaire

Sur la Figure 4.8 sont représentées les tensions de surface  $\gamma(M_n)$  pour trois polymères différents : le polyéthylène (PE), le polydiméthylsiloxane (PDMS) et le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Ces mesures expérimentales de la tension de surface ont été faites en utilisant la méthode de l'anneau de Wilhelmy [1] à des températures supérieures à la température de transition vitreuse des polymères étudiés [78, 106, 138].

La formule (4.29) comporte *a priori* 5 paramètres :  $a$ ,  $M_{n0}$ ,  $\gamma_\infty$ ,  $M_n^*$  et  $\beta$ . Cependant, les caractéristiques des monomères,  $a$  et  $M_{n0}$ , ainsi que la tension de surface pour les masses infinies,  $\gamma_\infty = \gamma_0 + T \partial \gamma / \partial T|_{M_n \rightarrow \infty}$ , sont extraites de la littérature et indiquées dans le Tableau 4.1. Il ne reste donc que 2 paramètres ajustables  $\beta$  et  $N^*$ . Nous avons choisi les expériences portant sur ces trois polymères pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ce sont des polymères usuels et importants industriellement. Ensuite, les indices de polydispersité sont relativement faibles (de l'ordre de 1.5). Enfin, il existe de nombreuses données expérimentales sur le PDMS, en fondu, en solution et à différentes températures.

La Figure 4.8 montre que l'accord quantitatif de la théorie avec les données expérimentales est remarquable. L'équation (4.29) s'ajuste parfaitement avec deux paramètres libres,  $\beta$  et  $N^*$ , qui ont les ordres de grandeur attendus ( $\beta \sim 1$ ,  $N^* \sim 30 - 50$ , cf. Tableau 4.1). Le paramètre  $N^*$  est caractéristique de chaque type de polymère.

Notons que le cas du PTFE est un peu singulier. En effet, le Teflon est considéré comme étant semi-flexible ( $C_\infty = 24$ ), les valeurs de  $M_{n0}$  et  $\beta$  sont donc bien différentes de celles pour le PE et le PDMS. *A priori*, nous attendons que le coefficient  $\beta$  soit indépendant du type de polymère considéré. Pour les deux premiers polymères il est de l'ordre de 1, alors que pour le PTFE il est égal à 7.9. Une cause de cette disparité peut être le choix

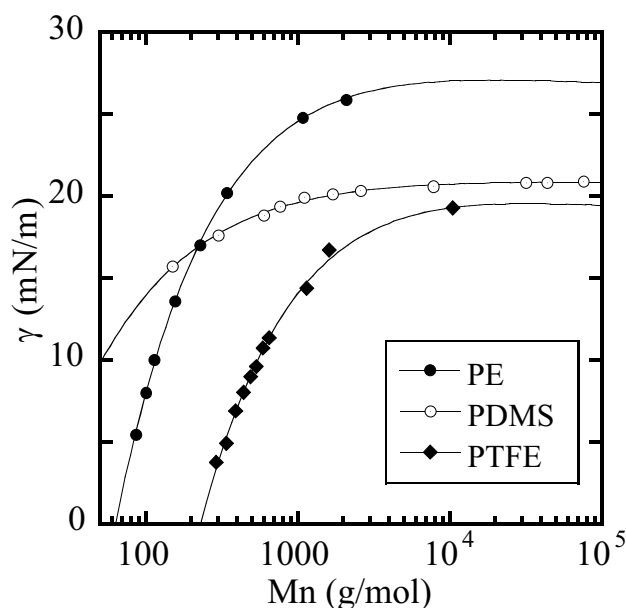


FIG. 4.8 – Tension de surface de fondus de polymères en fonction de la masse moléculaire pour trois différents polymères : polyéthylène (PE) à  $150^{\circ}\text{C}$  (d'après [136]), polydiméthylsiloxane (PDMS) à  $20^{\circ}\text{C}$  (d'après [135]) et polytétrafluoroéthylène (PTFE) à  $100^{\circ}\text{C}$  (d'après [137]). La courbe correspond à la loi théorique (4.29) ajustée avec deux paramètres ( $\beta$ ,  $N^*$ ).

du volume d'un monomère qui, pour un polymère semi-flexible, n'est pas  $a^3$  (sphère), mais plutôt un cylindre. Un coefficient géométrique interviendrait alors dans les calculs.

Enfin, nous constatons que l'ajustement de la loi théorique aux mesures expérimentales est satisfaisant même pour les faibles masses moléculaires, soit pour  $N \simeq 2 - 10$ . Or, notre théorie a été élaborée dans la limite des très longues chaînes. Cet accord est plutôt inattendu et suggère que des termes correctifs éventuels à notre théorie ne bouleverseraient pas la courbe  $\gamma(N)$ .

### Dépendance en température

La dépendance de  $\gamma$  en fonction de la température  $T$  est également comparée aux mesures expérimentales. Sur la Figure 4.9 sont reportées les valeurs de la tension de surface

## 4.5. Comparaison avec les résultats expérimentaux

du PDMS pour deux températures différentes  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $T = 30^\circ\text{C}$ . La Figure 4.10 représente deux séries d'expériences différentes sur le PDMS, pour lesquelles les variations de  $\gamma(T)$  à  $M_n$  fixé ont été mesurées. Dans les deux cas, les lignes continues représentent l'équation (4.29) *sans paramètre ajustable* cette fois-ci. En effet, les valeurs des paramètres  $N^*$  et  $\beta$  sont identiques à celles obtenues précédemment.

Ici encore, nous constatons que l'équation rend très bien compte à la fois de la dépendance en température de la tension de surface et des variations de la pente  $\frac{\partial\gamma}{\partial T}$  avec la masse moléculaire  $M_n$ . Pour les échantillons utilisés dans la comparaison, on a  $M_n < M_n^*$ . Ainsi, l'acroissement des pentes lorsque  $M_n$  augmente est associé à l'effet des bouts de chaînes. Lorsque  $T$  augmente la contribution entropique de l'effet des bouts de chaîne augmente et la tension de surface diminue.

Toutefois, il s'agit de considérer cet effet avec précaution, car nous avons considéré que  $\Delta$  ne dépendait pas de  $T$  ce qui, pour la contribution enthalpique n'est que rarement le cas [47]. Ainsi, *a priori* le paramètre  $\Delta$  varie plutôt comme  $\Delta \sim A + B/T$  où  $A \sim 1$ . Comme il n'existe aucune donnée expérimentale permettant d'obtenir les variations de  $\Delta$  avec  $T$ , nous avons supposé  $\Delta$  constant.

### 4.5.2 Solutions semi-diluées

Dans le cas des solutions semi-diluées, les mesures expérimentales de tension de surface sont rares. A notre connaissance, seuls Gaines [78] et Ober *et al.* [126] ont étudié ce problème. Dans ces deux études, la solution utilisée est du polydiméthylsiloxane (PDMS) dans le toluène, les mesures ayant été faites respectivement à  $24^\circ\text{C}$  et  $19.5^\circ\text{C}$ . La tension de surface du toluène mesurée est environ  $\gamma_{\text{toluène}} = 28\text{mN/m}$ .

Cette comparaison est un test intéressant pour notre théorie pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les données expérimentales concernent le même polymère, le PDMS, pour différents poids moléculaires et à des concentrations différentes. De plus, elles sont issues de travaux différents et enfin, nous pouvons bénéficier de la comparaison déjà faite précédemment pour des fondus de PDMS. En particulier, nous avons déjà déterminé les valeurs des paramètres  $N^*$  et  $\beta$  que nous allons donc réutiliser.

En réécrivant l'équation (4.25) en fonction de la masse moléculaire  $M_n$  nous obtenons :

$$\gamma(\Phi_b, M_n) \cong \gamma_{ext} - \alpha \frac{k_B T}{a^2} \Phi_b^{5/4} + \beta M_{n0}^{1/2} \frac{k_B T}{a^2} \frac{\Phi_b^{7/8}}{M_n^{1/2}} \ln \left( \frac{M_n}{\Phi_b^{7/12} M_n^*} \right) \quad (4.30)$$

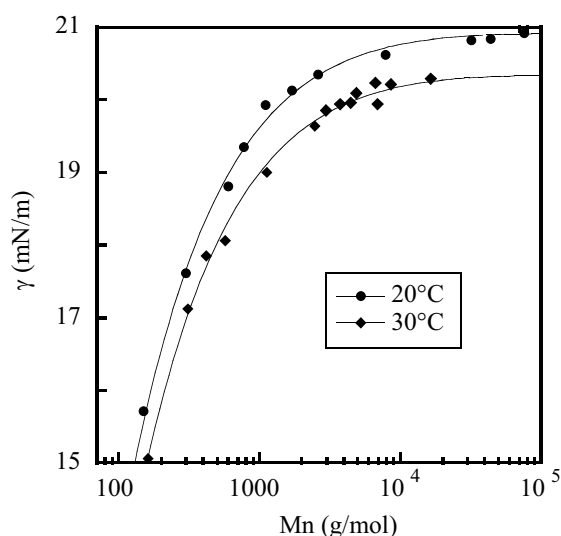


FIG. 4.9 – Influence de la température sur la tension de surface de fondus de polymères : variation de  $\gamma$  en fonction de la masse moléculaire des polymères  $M_n$  pour le PDMS à  $T = 20^\circ\text{C}$  (d'après [135]) et à  $T = 30^\circ\text{C}$  (d'après [90]). Les courbes correspondent à la loi théorique (4.29) sans paramètre ajustable.

Mais la comparaison théorie/expérience dans le cas d'une solution soulève trois problèmes supplémentaires par rapport au cas d'un fondu.

- Le toluène est considéré comme étant un bon solvant pour le PDMS, avec un paramètre de Flory  $\chi = 0.45$  [27]. Nous sommes cependant très loin du solvant athermique que nous avons considéré jusqu'ici. La généralisation de nos calculs pour  $v < a^3$  est présentée dans l'appendice B. Une dépendance en  $v$  apparaît, mais a des exposants si faibles ( $v^{1/8}$  et  $v^{1/12}$ ), qu'elle n'entraîne pas de grands changements dans l'équation d'un point de vue numérique, leur valeur étant proche de 1. C'est pourquoi nous nous fions à la formule théorique (4.30).
- De plus, nous observons que, pour de nombreux polymères dont le PDMS, le paramètre de Flory,  $\chi$ , défini dans le chapitre 1, varie avec la fraction volumique,  $\Phi_b$  [27], ce qui n'apparaît pas dans la théorie de Flory-Huggins, pour laquelle  $v \cong a^3(1 - 2\chi)$ . Cet effet a été abordé par de Gennes [51] en considérant un modèle phénoménologique ( $n$ -clusters model), où une dépendance de  $\chi$  en puissances de  $\Phi_b$  est introduite.

#### 4.5. Comparaison avec les résultats expérimentaux

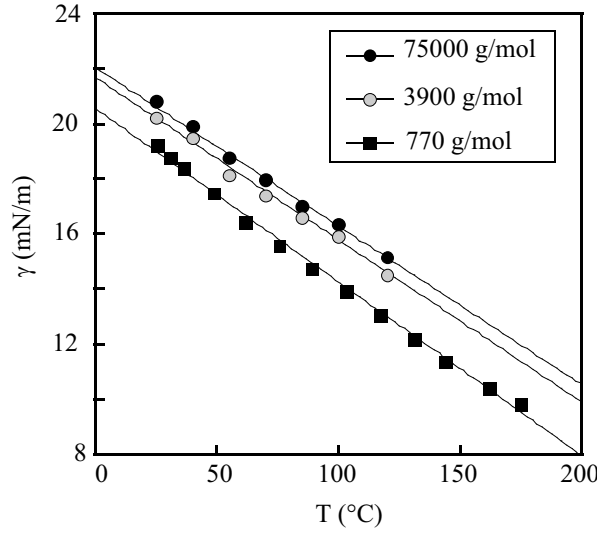


FIG. 4.10 – *Effet de la température sur la tension de surface de fondus de polymères : variations de  $\gamma(T)$  à  $M_n$  fixé pour trois valeurs différentes : 770 g/mol (d'après [59]), 3900 et 75000 g/mol (d'après [19]). Les droites correspondent à la loi théorique (4.29) sans paramètre ajustable.*

Nous n'avons pas tenu compte de cet effet dans notre théorie.

- Enfin, nous avons supposé que la première couche de l'interface est saturée en monomères. Cette approximation est confortée par des expériences de réflectivité de neutrons pour des solutions diluées de PDMS dans le toluène [82]. La fraction volumique à la surface,  $\Phi_s$ , qui a été mesurée est de 0.96. Elle indique que dans le cas d'une solution de PDMS dans le toluène, les monomères sont fortement adsorbés à l'interface air/solution.

En principe, les paramètres inconnus dans l'éq. (4.30) sont  $\gamma_{ext}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $M_n^*$ . Cependant nous comparons avec des mesures de tension superficielles de solutions de PDMS et nous réutilisons donc les valeurs de  $\beta$  et  $M_n^*$  trouvées dans le cas du fondu de PDMS, soit  $M_n^* = 17.6$  kg/mol et  $\beta = 0.12$ . Ces valeurs sont censées être indépendantes de  $M_n$  et  $\Phi_b$ . Ainsi, seuls deux paramètres sont ajustables :  $\gamma_{ext}$  et  $\alpha$ .

Sur la Figure 4.11 sont représentées les variations de  $\gamma(\Phi_b)$  pour des solutions semi-diluées de PDMS pour différents  $M_n$ . Nous observons un fait essentiel : les courbes à



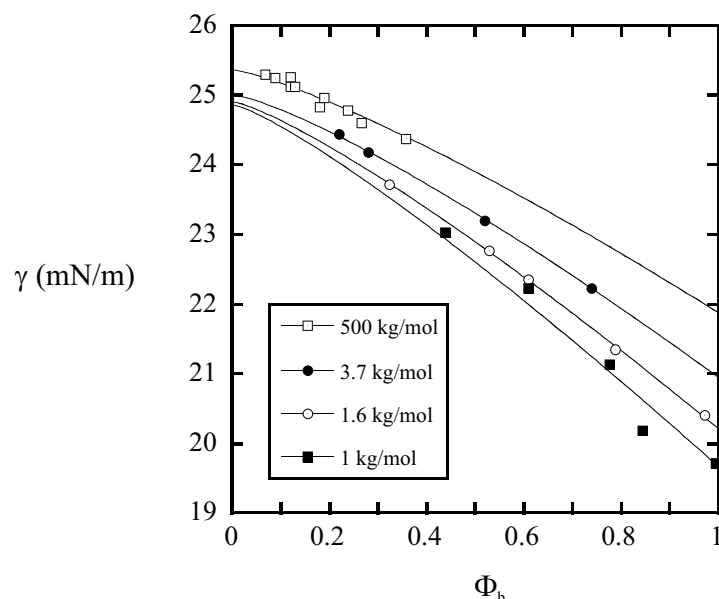


FIG. 4.11 – Tension de surface de solutions semi-diluées de PDMS dans le toluène en fonction de la fraction volumique,  $\Phi_b$ , pour différentes masses moléculaires. Les différents symboles correspondent aux données expérimentales de [78] ( $T = 24^\circ\text{C}$ ,  $M_n : 500 \text{ kg/mol}$ ) et [126] ( $T = 19.5^\circ\text{C}$ ,  $M_n : 1 \text{ kg/mol}$ ,  $1.6 \text{ kg/mol}$ ,  $3.7 \text{ kg/mol}$ ). Les courbes sont issues de l'équation (4.30).

différents  $M_n$  ne se déduisent pas par simple translation. Il y a donc un couplage entre les variations de  $\Phi_b$  et celles de  $M_n$ . Cette dépendance explicite avec  $M_n$  est très bien rendue par le dernier terme de l'équation (4.30), comme le montre le bon accord quantitatif entre l'équation (4.30) et les données expérimentales. La correction relative due à cet effet est de l'ordre de 10% et n'a jamais été considérée jusqu'alors. Les valeurs utilisées pour l'ajustement de la loi théorique aux données expérimentales sont indiquées dans le Tableau 4.2. Notons que  $\alpha$  est bien un coefficient numérique de l'ordre de l'unité et que  $\gamma_{ext}$ , qui est une valeur extrapolée à dilution infinie est différent de  $\gamma_{\text{toluène}}$ . Cette différence est attendue, car la formule (4.30) ne s'applique pas au cas des solutions diluées ( $\Phi_b \rightarrow 0$ ), notamment parce que dans ce régime, la pression osmotique  $\Pi_b$  et la potentiel chimique  $\mu_b$  doivent être réévalués en prenant en compte l'entropie de translation des chaînes dans la solution.

#### 4.6. Discussion et comparaison avec les précédentes théories

$\alpha$	0.46
$\beta$	0.12
$M_n^*$ (kg/mol)	17.58
$\gamma_{ext}$ ( $M_n = 1$ kg/mol)(mN/m)	24.86
$\gamma_{ext}$ ( $M_n = 1.6$ kg/mol)(mN/m)	24.90
$\gamma_{ext}$ ( $M_n = 3.7$ kg/mol)(mN/m)	25.00
$\gamma_{ext}$ ( $M_n = 500$ kg/mol)(mN/m)	25.37

TAB. 4.2 – Valeurs expérimentales de  $\alpha$ ,  $M_n^*$ ,  $\beta$  et  $\gamma_{ext}$  pour des solutions semi-diluées de PDMS pour différentes masses moléculaires.

A  $\Phi_b$  constant, nous observons une augmentation de  $\gamma$  avec  $M_n$ . En effet, comme  $M_n^* \cong 17$  kg/mol, le second terme de l'éq. (4.30) est une fonction croissante de  $M_n$ . Pour  $M_n = 500$  kg/mol, le terme correctif est négligeable et nous retrouvons la loi asymptotique éq. (4.27).

Nous constatons une légère variation de  $\gamma_{ext}$  avec  $M_n$  (cf. Tableau 4.2). Une cause peut être le fait que l'on ait négligé le terme  $-\frac{2\Delta M_{n0}}{M_n} \frac{k_B T}{a^2}$  signalé précédemment. En effet, lorsque  $\Phi_b$  diminue, la zone proximale grandit et la distinction entre boucles et queues devient plus importante [144]. Ce terme n'est alors plus négligeable. Les valeurs affichées dans le Tableau 4.2 montrent que cette variation est cependant très faible pour les mesures publiées dans Ref. [126] :  $\gamma_{ext} \cong 24.90$  mN/m. Pour les mesures publiées dans Ref. [78], nous obtenons une valeur légèrement supérieure :  $\gamma_{ext} \cong 25.37$  mN/m.

#### 4.6 Discussion et comparaison avec les précédentes théories

Dans cette partie, nous comparons nos résultats concernant les variations de la tension de surface avec  $N$  avec ceux des théories de type Cahn-Hilliard, tout d'abord dans le cas d'un fondu puis dans celui d'une solution semi-diluée Enfin, nous développons les prédictions de ces deux approches qui sont qualitativement différentes pour les très longs polymères ( $N \gg 1$ ).

En supposant que les variations de  $\gamma(N)$  pour un fondu de polymères sont uniquement

dues à la structure de la couche, nous avons trouvé une loi, équation (4.7), qui est en très bon accord avec les expériences. Nous avons argumenté dans l'introduction que dans le cas d'un fondu, nous n'étudions pas le même effet que les théories de champ moyen. Nous constatons d'ailleurs que la correction à  $N$  fini est plus importante dans notre théorie (terme en  $\ln N/N^{1/2}$ ) que dans l'approche de champ moyen. En effet, cette approche conduit à des corrections en  $(\chi N)^{-1}$  et  $(\chi N)^{-3/2}$ . Cela confirme notre hypothèse, développée dans l'introduction, consistant à négliger les variations de  $\Phi(z)$  dans l'épaisseur  $\lambda$ .

Au sujet de la comparaison avec les expériences, la loi (4.29) conduit à un meilleur ajustement vis à vis des points expérimentaux que la loi (4.1). La comparaison de la loi (4.1) avec les données expérimentales est faite sur la Figure 4.12 pour le cas du PDMS. Cependant, le nombre de paramètres ajustables, dans les deux cas, n'est pas identique. L'équation (4.1) a un paramètre en moins ( $\gamma_\infty$  et  $k$ ) par rapport à l'équation (4.7). En ajustant avec ces deux paramètres, le résultat n'est pas très satisfaisant, mais si l'on fixe  $\gamma_\infty$  l'écart entre la courbe et les points expérimentaux est encore bien plus marqué. Cependant, cette argumentation n'étant pas tout à fait conclusive, car un jeu dans les procédures d'ajustement est toujours possible, nous considérons plus loin la non-monotonie de  $\gamma(N)$  qui est une différence qualitative et donc plus facile à vérifier par l'expérience.

En ce qui concerne la tension de surface d'une solution semi-diluée, nous avons comparé les variations de  $\gamma(N, \Phi_b)$  avec les données expérimentales. Nous n'avons pas trouvé d'expériences permettant une comparaison exhaustive de la dépendance en  $M_n$  sur une large gamme de masses moléculaires, mais en revanche, les variations avec la fraction volumique  $\Phi_b$ , couplées à celles de  $M_n$ , sont très bien reproduites par la formule (4.30). Notons qu'il n'existe, à notre connaissance, aucune théorie prédisant une quelconque dépendance de  $\gamma$  avec  $M_n$ .

La théorie de champ moyen, qui dans ce cas est applicable car les variations de concentrations s'étendent sur une épaisseur  $\lambda + \xi_b \gg a$ , utilisée par Semenov [143] puis Semenov et Joanny [144] a conduit aux profils de concentration d'une solution semi-diluée près d'une surface solide, mais la tension de surface n'a pas été calculée. Dans l'étude d'une solution semi-diluée près d'une paroi répulsive [143], Semenov argumente que la correction au profil de concentration de l'ordre de  $N^{-1}$  est associée au fait qu'un monomère terminal ( $t$ ) a une plus grande probabilité de se trouver près de la paroi qu'un monomère ( $m$ ). Mais l'influence de cet effet entropique n'a pas été calculée pour la tension de surface. Dans notre approche

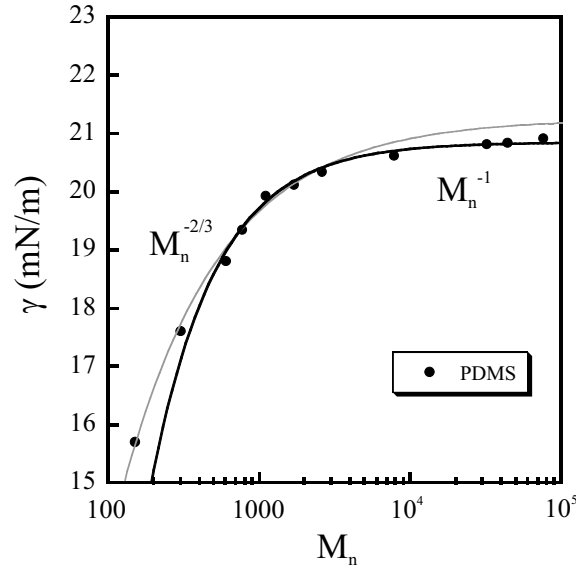


FIG. 4.12 – Comparaison de la loi théorique (4.1) pour  $\nu = 1$  (courbe noire) et  $\nu = 2/3$  (courbe grise) avec les données expérimentales.

cet effet des bouts de chaînes conduit à un terme d'ordre inférieur, en  $N^{-1/2}$ . L'origine de cette différence est là encore liée au fait que nous ne considérons pas la même interface.

Cependant, comme une discussion sur la comparaison quantitative de ces deux théories avec les mesures expérimentales n'est jamais décisive, nous regardons les différentes prédictions proposées par ces théories.

### Test expérimental du maximum de $\gamma(M_n)$

Les lois (4.7) et (4.1) ont deux comportements qualitatifs bien différents. L'équation (4.7) prédit un maximum pour  $\gamma(M_n)$ , la courbe étant ensuite décroissante pour les hauts poids moléculaires. En revanche, la loi (4.1) est toujours croissante quelle que soit la valeur de  $\nu$ , et tend vers la valeur asymptotique  $\gamma_\infty$ . Gageons que si la décroissance pour les grandes masses moléculaires est avérée expérimentalement, alors le débat sera arbitré de manière décisive.

D'ailleurs, une controverse a été soulevée par Kumar et Jones [101, 11] au sujet de la

## Chapitre 4. Propriétés tensio-actives des liquides polymères

---

non monotonie de  $\gamma(M_n)$  prédite par (4.7). Leur discussion repose sur deux arguments :

- Tout d'abord, ils affirment que l'origine de la dépendance en  $N$  de la tension de surface provient de la compressibilité du fondu. En effet, leur approche théorique est très proche de celle de Dee et Sauer, les dépendances en  $T$  et  $N$  étant dues aux propriétés du liquide même.
- Des expériences concernant la ségrégation de polystyrène deutéré (PSD) à la surface pour un fondu de polymères miscibles, polystyrène deutéré/polystyrène hydrogéné (PSH) ont été entreprises. Il est observé, que lorsque le PSH et le PSD ont la même masse moléculaire, le PSD est favorisé à la surface. Ceci est dû à l'attraction spécifique de l'hydrogène deutéré. En revanche, lorsque la masse des PSH diminue la ségrégation du PSD diminue de façon monotone. Ils montrent que cet effet ne peut être expliqué qu'en tenant compte de la compressibilité du système.

Comme nous l'avons dit précédemment, les deux approches théoriques sont totalement différentes et nous prétendons qu'il existe une entropie due à la présence de la surface même lorsque le fondu est incompressible. Mais examinons les arguments de Kumar plus en détail. Ces expériences ne sont que des preuves indirectes : ils considèrent un mélange de deux polymères, ce qui n'est pas équivalent à la situation d'un fondu et ils mesurent la quantité de PSD ségrégué vers la surface, ce qui n'est pas simplement relié à la tension de surface d'un seul des deux composants. Les polymères étudiés ont un indice de polymérisation compris entre  $11 < N < 162$ , les très longues chaînes n'ayant pas été étudiées. Or, pour  $N^* \sim 30$  le maximum de la tension de surface doit apparaître pour  $e^2 N^* \sim 230$  et il n'est pas du tout certain que notre théorie prédise une variation non monotone dans cette fenêtre d'observation.

L'observation de la non monotonie nécessite des mesures expérimentales appropriées pour les très longs polymères. Certains éléments nous conduisent à croire en l'existence de cette non monotonie et le comportement des fondus de polymères présentant des bouts fonctionnalisés en serait une preuve indirecte.

Pour ce qui est des chaînes non fonctionnalisées, des mesures faites par Sauer et Di-paolo [139] sur la tension de surface de fondus de PDMS montrent un point pour lequel la tension de surface diminue de façon notable (cf Figure 4.13). Cette différence est significative, relativement à l'augmentation lente de  $\gamma$  pour les points précédents. Cependant, la barre d'erreur est tellement importante (facteur 25 par rapport aux barres d'erreur des

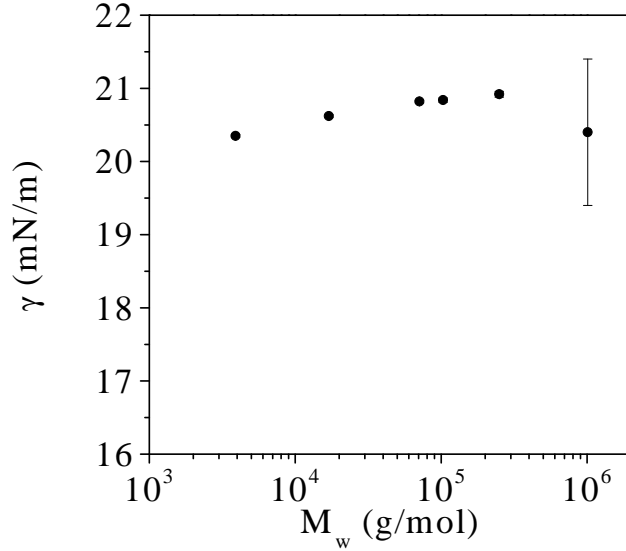


FIG. 4.13 – Mesures expérimentales faites par Sauer et Dipaolo [139] de  $\gamma(M_w)$  pour un fondu de PDMS. Lorsque la barre d'erreur n'apparaît pas, elle est inférieure à la taille du point

autres mesures) que ce point n'est pas totalement décisif. Nous pouvons nous interroger, à ce propos, sur les difficultés expérimentales concernant la mesure de tension de surface de fondus de très haut poids moléculaire. La source d'erreurs est probablement la grande viscosité des fondus de polymères de grande masse. En effet, dans le cas présent, la viscosité de l'échantillon à  $M_w = 1010$  kg/mol est près de 100 fois celle de l'échantillon à 250 kg/mol. Si on identifie le temps de mise à l'équilibre au temps de reptation, il est alors de l'ordre d'une dizaine de secondes. Sauer et Dipaolo rapportent que, malgré le dispositif utilisé qui a été amélioré pour permettre des mesures rapides de  $\gamma$  par la technique de Wilhemy (équilibration rapide du ménisque, protection des courants de convection thermique dûs au four), le niveau de bruit pour ce polymère très visqueux est très important. Les mesures mécaniques semblent donc peu fiables pour les polymères à haut poids moléculaire.

Les variations de  $\gamma$  avec  $M_n$  sont très sensibles à la terminaison chimique des polymères. Celle-ci peut varier selon la technique expérimentale de polymérisation. Ainsi, le PDMS peut avoir des groupements terminaux méthyl, hydroxy ou hydrogène. Ces groupements

sont d'ailleurs très peu souvent précisés dans les articles expérimentaux. D'un point de vue théorique, ni l'approche semi-empirique de Dee et Sauer, ni celle de Semenov n'incorporent cet effet d'origine enthalpique. Seul, de Gennes argumente que des corrections d'un ordre inférieur à  $1/N$  peuvent être dues à l'effet des bouts de chaînes [49]. Nous étudions donc dans la partie suivante l'influence des bouts de chaînes sur la tension de surface dans le cadre de notre approche.

### 4.7 Polymères fonctionnalisés à leurs bouts

Nous avons vu précédemment que les propriétés tensio-actives des bouts de chaînes dépendent fortement des interactions des extrémités des chaînes avec l'air. Dans cette partie, nous étudions le cas de fondus de polymères modifiés chimiquement aux extrémités.

De tels polymères ont été synthétisés par Jalbert *et al.* [90], et la tension de surface de ces fondus de polymères (PDMS) a été mesurée pour différents poids moléculaires. Contrairement au cas des polymères simples, une diminution de la tension de surface  $\gamma(M_n)$  est observée dans certains cas.

Une explication de ce phénomène, basée sur des calculs numériques sur réseau en champ moyen à partir du modèle de Scheutjens et Fleer [140, 156] a été proposée [90, 89]. Dans ces travaux, Jalbert *et al.* montrent que la ségrégation des bouts de chaînes est uniquement contrôlée par les effets enthalpiques induits par l'adsorption des bouts de chaînes et affirment que les effets entropiques (connectivité des chaînes) sont très négligeables dans la répartition des bouts de chaînes à la surface. Cependant, leur modèle numérique est fondé sur une approche de champ moyen auto-cohérent bien différente de la nôtre, et nous avons vu précédemment que ces deux approches conduisent à des résultats différents pour la tension de surface des fondus. De plus, leur technique numérique ne permet pas une comparaison formelle avec notre théorie. Enfin, la comparaison menée par Jalbert *et al.* [89] avec les expériences n'est pas très satisfaisante.

Pour ces raisons, nous généralisons, dans cette partie, la fonctionnelle en lois d'échelle aux fondus de polymères modifiés chimiquement aux extrémités [114]. Nous montrons qu'une théorie uniquement basée sur la thermodynamique d'adsorption des bouts de chaînes ne peut expliquer cette décroissance. Dans une seconde partie, nous montrons qu'elle peut être expliquée en revanche comme résultant de l'entropie associée à la polydispersité en

taille des boucles. Une comparaison quantitative théorie/expérience est ensuite menée.

### 4.7.1 Thermodynamique d'adsorption des bouts de chaînes

Considérons une couche de polymères adsorbés à partir d'un fondu de polymères. Nous avons vu que lorsque le paramètre  $\Delta$  n'est pas trop important, la couche n'est pas déformée et nous pouvons alors utiliser les résultats du chapitre 3. En particulier, l'épaisseur de la couche est  $R_G \cong aN^{1/2}$ , le rayon de giration d'une chaîne isolée. Le nombre de chaînes adsorbées par unité de surface est alors  $\Gamma/N \cong 1/a^2 N^{1/2}$ . Supposons pour le moment, que l'état d'adsorption des extrémités soit le seul facteur intervenant dans la tension de surface du fondu.

Considérons la surface comme un réseau bidimensionnel de sites d'aire  $a^2$ . Chaque site peut *a priori* se trouver dans deux états différents selon la présence ou non d'une extrémité. Les énergies mises en jeu, caractérisées par le paramètre  $\Delta$  défini précédemment, sont de l'ordre de  $k_B T$ . En effet, il s'agit d'interactions de type van der Waals, ces énergies sont donc relativement faibles et les monomères adsorbés se déplacent facilement sur la surface. Il s'agit de la **physisorption** [1], par opposition à la chimisorption, qui apparaît lorsqu'une véritable réaction chimique se développe entre le substrat et les molécules adsorbées, les liant ainsi par des liaisons covalentes. L'énergie correspondante est bien plus importante (environ  $40k_B T$ ) et les molécules adsorbées restent immobiles. C'est le cas pour certaines brosses de polymères greffées sur un substrat solide.

Le système étudié ici est constitué des monomères terminaux adsorbés. Son nombre de particules n'est pas fixé car il peut échanger des monomères avec ceux du fondu. Celui-ci peut être considéré de manière simple comme un liquide contenant deux molécules différentes : les monomères situés aux extrémités des chaînes, les monomères ( $t$ ), dont la fraction volumique est  $\phi_t = 2/N$  et les monomères situés en milieu de chaîne, les monomères ( $m$ ), de fraction volumique  $\phi_m = 1 - 2/N$ . Comme nous considérons les polymères à au poids moléculaire ( $N \gg 1$ ), on a  $\phi_t \ll 1$ , et le potentiel chimique des monomères ( $m$ ) peut être négligé :  $\mu_m = k_B T \ln(1 - \phi_t) \simeq 0$ . En d'autres termes, le problème considéré est l'étude de l'adsorption d'un gaz dilué (Figure 4.14). Le fondu constitue ainsi un réservoir de monomères ( $t$ ) et d'énergie qui impose au système sa température  $T$  et son potentiel chimique



$\mu$ . La grande fonction de partition (par site) du système s'écrit alors pour  $N \gg 1$  [31]

$$\Xi = 1 + \frac{N^{1/2}}{2} e^{\mu/k_B T + \Delta} \quad (4.31)$$

où

$$\mu = k_B T \ln \phi_t \cong k_B T \ln \frac{2}{N} \quad (4.32)$$

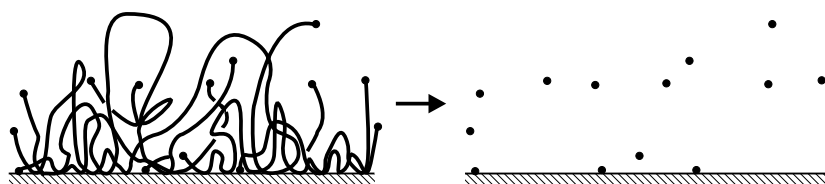


FIG. 4.14 – Adsorption d'un «gaz de bouts de chaînes» sur un substrat.

Le facteur  $N^{1/2}/2$  dans l'équation (4.31) est le facteur de dégénérescence, qui quantifie le nombre de sites accessibles de manière indiscernable par les bouts de chaîne. Du fait de la connectivité des chaînes, cette dégénérescence est indépendante de l'aire de la surface, contrairement au cas d'un gaz adsorbé sur un substrat solide de surface  $\Sigma$ , où cette dégénérescence s'écrit  $\Sigma/\Lambda_T^2$  où  $\Lambda_T \equiv \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{1/2}$  est la longueur d'onde thermique ( $m$  étant la masse d'un monomère et  $\hbar$  la constante de Planck réduite). Il est alors sous-entendu que nous ne factorisons ainsi que les sites au nombre de  $A = 2\frac{\Gamma}{N}$ . En effet, nous ne considérons que le modèle où les chaînes adsorbées restent Gaussiennes. La surface ne peut donc pas adsorber plus de  $A$  monomères ( $t$ ) sans que les chaînes adsorbées soient étirées [49]. La grande fonction de partition du système total s'écrit alors  $\Xi_{tot} = \Xi^A$ , et le grand potentiel

$$\Omega = -2\frac{\Gamma}{N} k_B T \ln \Xi = -\frac{2k_B T}{a^2 N^{1/2}} \ln \left( 1 + \frac{e^\Delta}{N^{1/2}} \right) \quad (4.33)$$

Nous pouvons également déduire de l'équation (4.31) le nombre moyen d'extrémités adsorbées par unité de surface

$$\Gamma_t(\Delta) = 2\frac{\Gamma}{N} k_B T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \frac{2}{a^2 N^{1/2}} \frac{\frac{e^\Delta}{N^{1/2}}}{1 + \frac{e^\Delta}{N^{1/2}}} \quad (4.34)$$

Finalement, nous en déduisons la tension de surface :

$$\gamma = \gamma_0 + \Omega = \gamma_0 - \frac{2k_B T}{a^2 N^{1/2}} \ln \left( 1 + \frac{e^\Delta}{N^{1/2}} \right) \quad (4.35)$$

## 4.7. Polymères fonctionnalisés à leurs bouts

---

où  $\gamma_0$  est la tension superficielle du liquide sans bouts de chaînes. Rappelons que l'équation (4.35) n'est valable que pour  $N \gg 1$ .

Il est intéressant de remarquer que l'expression (4.35) peut être retrouvée directement en utilisant la formule de Gibbs [131] :

$$d\gamma = -\Gamma_t d\mu' \quad (4.36)$$

où  $\mu'$  est le potentiel chimique des extrémités adsorbées. Notons que  $d\mu' = k_B T d\Delta$ . Le point crucial dans ce calcul est l'état de référence. Notre état de référence est constitué d'une surface où aucune extrémité n'est présente. Cette situation est réalisée pour  $\Delta \rightarrow -\infty$ . Dans ce cas on retrouve l'équation (4.35) en calculant :

$$\gamma = \gamma_0 - \int_{-\infty}^{\Delta} \Gamma_t(\Delta') d\Delta' \quad (4.37)$$

Attardons nous un instant sur le résultat (4.35) qui est délicat. Tout d'abord, nous remarquons que ce résultat est en accord avec celui trouvé par de Gennes [49], mais il est différent du résultat analytique trouvé par Jalbert *et al.* [89]. Cette différence est due à leur utilisation de la formule  $\gamma = \sum_i \gamma_i \Gamma_i$  (équation (10) dans la référence [89]). Mais, cette formule est incorrecte, l'équation correcte étant la formule de Gibbs (4.37).

L'équation (4.35) mérite une attention particulière. Quelque soit le signe de  $\Delta$ , la tension de surface est abaissée,  $\gamma(\Delta) - \gamma_0 < 0$ . En effet, la différence de tension de surface est égale au grand potentiel par unité de surface et non à l'énergie totale des monomères adsorbés qui est

$$E(\Delta) = -A \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \Gamma_t(\Delta) = -k_B T \Delta \Gamma_t(\Delta) \quad (4.38)$$

L'énergie  $E(\Delta)$  change bien de signe avec  $\Delta$ , mais pas  $\Omega$ .

Dans le cas particulier  $\Delta = 0$ , la tension de surface est diminuée :

$$\gamma(\Delta = 0) - \gamma_0 = -\frac{2k_B T}{a^2 N^{1/2}} \ln \left( 1 + \frac{1}{N^{1/2}} \right) \simeq -\frac{k_B T}{a^2} \frac{2}{N} \quad (4.39)$$

En effet, lorsque  $\Delta = 0$ , d'après (4.38) on a bien  $E(0) = 0$ , mais il reste la différence d'entropie, négative, entre la situation où les monomères ( $t$ ) sont dans le liquide et celle où ces monomères sont adsorbés :  $\Omega = -TS - \mu \Gamma_t$ . Ces monomères restent en fait discernables.

L'équation (4.35) est très générale et nous pouvons extrapoler deux situations limites :

## Chapitre 4. Propriétés tensio-actives des liquides polymères

---

1. Lorsque  $\Delta$  est positif et grand ( $\Delta \gg 1/2 \ln N$ ), nous négligeons 1 dans l'argument du logarithme, nous obtenons alors

$$\gamma \cong \gamma_0 - \frac{2\Delta k_B T}{a^2 N^{1/2}} \quad (4.40)$$

L'équation (4.40) décrit la situation où tous les monomères ( $t$ ) sont capturés par la surface. Le second terme du membre de droite de éq. (4.40) est simplement le gain enthalpique lorsque toutes les extrémités sont à la surface :  $-2\Delta k_B T(\Gamma/N)$ .

2. Lorsque  $\Delta$  est négatif, nous développons le terme logarithmique et nous trouvons

$$\gamma \cong \gamma_0 - \frac{2k_B T e^\Delta}{a^2 N} \quad (4.41)$$

L'équation (4.41) décrit la situation où les monomères ( $t$ ) sont repoussés par la surface. La tension de surface est alors quasiment égale à celle due uniquement aux monomères ( $m$ ) car  $e^\Delta/N \ll 1$ .

De façon cruciale, la tension de surface donnée par l'équation (4.35), est une fonction croissante de  $N$ , quel que soit le signe de  $\Delta$ . Ceci est dû au fait que nous considérons l'adsorption de deux «gaz» où  $N$  détermine la concentration en monomères adsorbés sur la surface,  $\Gamma_t$ , donnée par éq. (4.34). Or lorsque  $N$  augmente,  $\Gamma_t$  diminue. Cela crée une «dépletion» en monomères ( $t$ ) à la surface, qui est thermodynamiquement défavorable. Ainsi, nous concluons que des considérations sur l'état d'adsorption des extrémités ne permettent pas d'expliquer la décroissance de  $\gamma(N)$ , observée expérimentalement.

### 4.7.2 Influence de l'entropie des boucles

#### Discussion qualitative

Dans le calcul de la tension de surface d'un fondu de polymères dont les bouts ont été fonctionnalisés, nous devons, dans le cadre de la théorie variationnelle, ajouter l'énergie libre de la couche formée de boucles de polymères (chapitre 3) à la tension de surface associée au caractère spécifique des monomères terminaux. En corrigeant le terme des bouts de chaînes de l'équation (4.7) par l'équation (4.35), nous obtenons

$$\gamma \cong \gamma_\infty + \zeta \frac{k_B T \ln \left[ N/\tau \left( 1 + \frac{e^\Delta}{N^{1/2}} \right) \right]}{a^2 N^{1/2}} \quad (4.42)$$

## 4.7. Polymères fonctionnalisés à leurs bouts

---

où  $\tau$  et  $\zeta \cong \frac{2}{3}\beta$  sont des coefficients de l'ordre de l'unité.

Dans le cas limite où  $\Delta$  est petit ou négatif, nous trouvons alors

$$\gamma \cong \gamma_\infty + \beta \frac{k_B T \ln(N/\tau')}{a^2 N^{1/2}} - \frac{2k_B T e^\Delta}{a^2 N} \quad (4.43)$$

où  $\tau' = \tau^{2/3}$ . Lorsque  $N$  est grand, le troisième terme de l'éq. (4.43) est négligeable, nous approximations alors l'équation (4.43) par

$$\gamma \cong \gamma_\infty + \beta \frac{k_B T \ln(N/\tau')}{a^2 N^{1/2}} \quad (4.44)$$

En comparant les équations (4.7) et (4.44), nous remarquons que l'équilibre thermodynamique des bouts de chaînes agit comme si  $N^*$  atteignait une valeur asymptotique  $N^* \cong \tau'$  de l'ordre de l'unité, lorsque les extrémités sont repoussées. Il est alors justifié de discuter le comportement qualitatif de  $\gamma(N)$  directement à partir de l'expression formelle éq. (4.7) en considérant les différentes valeurs prises par  $N^*$ .

Les variations  $\gamma(N)$  définies par l'équation (4.7) sont mathématiquement représentées par la fonction  $f(x) = \frac{\ln(x/N^*)}{x^{1/2}}$ . La fonction  $f$  augmente jusqu'à son maximum  $f(x_{\max}) = 2/(eN^{*1/2})$  pour  $x_{\max} = e^2 N^*$  pour décroître ensuite et atteindre sa valeur asymptotique,  $f(x \rightarrow \infty) = 0$ . L'allure de la courbe  $\gamma(N)$  dépend donc fortement de la valeur de  $N^*$  (cf. Figure 4.15).

Trois cas peuvent être distingués : *a)* Pour de grandes valeurs de  $N^*$  ( $N^* \sim 50$ ), la différence  $f(x_{\max}) - f(x \rightarrow \infty)$  est minime et le maximum est déplacé vers les grandes valeurs de  $N$ . D'un point de vue physique,  $\gamma(N)$  peut être considéré comme une fonction croissante. Il s'agit du cas déjà étudié dans la partie 4.3. *b)* Pour des valeurs intermédiaires de  $N^*$  ( $10 < N^* < 50$ ), le maximum est déplacé vers des valeurs de  $N$  plus petites et l'amplitude du maximum augmente. Les variations de  $\gamma(N)$  sont non-monotones. *c)* Pour les petites valeurs de  $N^*$  ( $0 < N^* < 10$ ), le maximum est déplacé vers les très petites valeurs de  $N$  et  $\gamma(N)$  est essentiellement une fonction décroissante.

L'interprétation physique de la discussion mathématique précédente est simple. Les variations de  $\gamma$  avec  $N$  reflètent la compétition entre l'activité tensio-active des bouts de chaînes et l'entropie des boucles. Le système formé par les chaînes adsorbées gagne  $\Delta k_B T$  par bout de chaîne en contact direct avec la surface. Cette contribution favorise donc le plus grand nombre de chaînes par unité de surface. Or, comme le volume occupé par un polymère adsorbé est proportionnel à l'indice de polymérisation  $N$ , elle favorise les plus

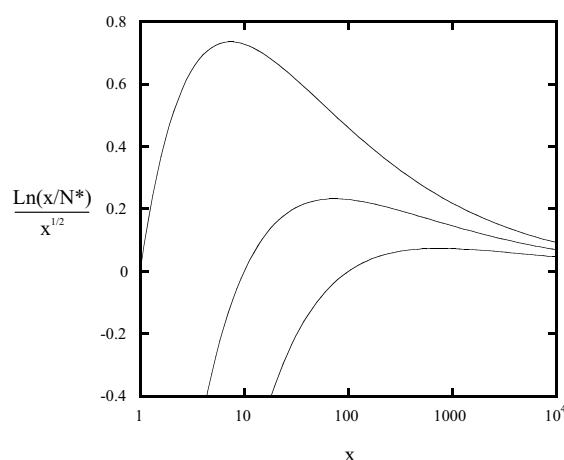


FIG. 4.15 – Evolution de l'allure de la courbe définie par  $f(x) = \ln(x/N^*)/x^{1/2}$  pour  $N^* = 1$  (en bas),  $N^* = 10$  (au milieu) et  $N^* = 100$  (en haut).

petites valeurs de  $N$ . En revanche, comme nous l'avons déjà vu, l'entropie associée à la polydispersité des boucles favorise les grandes valeurs de  $N$ . La taille maximale des boucles est  $N$  : plus  $N$  est grand, plus le nombre de tailles différentes accessibles par les boucles est important. Cette compétition est arbitrée par le paramètre  $N^* \cong e^{\frac{8}{3}\Delta}$ . Lorsque  $N^*$  est grand, l'effet enthalpique domine et  $\gamma$  augmente avec  $N$ . Si  $N^*$  est petit, l'entropie domine et  $\gamma$  avec décroît en fonction de  $N$ . Précédemment nous avons argumenté que pour des polymères simples,  $N^*$  est de l'ordre de 50.

Dans les expériences de Jalbert *et al.* [90], les variations de  $\gamma$  avec le poids moléculaire pour des fondus PDMS ont été mesurées pour trois bouts de chaînes différents que nous désignons par les lettres  $A$ ,  $B$  et  $C$  (cf. Figure 4.16) : ( $A$ ) : groupe  $\alpha, \omega$ -trimethylsilyl (chaînes simples), ( $B$ ) : groupe  $\alpha, \omega$ -dimethylhydroxysilyl et ( $C$ ) : groupe  $\alpha, \omega$ -dimethylaminopropylsilyl. Ces trois différents groupes terminaux sont, d'après [90], respectivement ( $A$ ) : légèrement attirés, ( $B$ ) : neutres et ( $C$ ) : légèrement repoussés par la surface libre.

Les données expérimentales sont représentées sur la Figure 4.17. Nous observons que  $\gamma(N)$  est une fonction croissante pour ( $A$ ), une fonction légèrement décroissante pour ( $B$ ) et une fonction décroissante pour ( $C$ ). Cela signifie que ces trois cas correspondent à trois valeurs différentes du paramètre  $\Delta$  ( $\Delta_A > \Delta_B > \Delta_C$ ), donc trois valeurs différentes pour

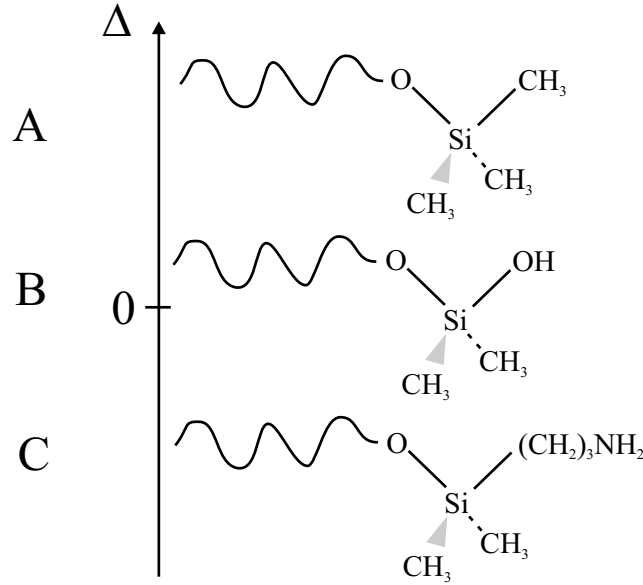


FIG. 4.16 – Trois groupes terminaux différents ont été synthétisés [90] pour le PDMS. Le cas  $\Delta > 0$  correspond à la terminaison du PDMS simple. Dans les deux autres cas, les monomères sont respectivement neutres ( $\Delta \sim 0$ ) et légèrement repoussés ( $\Delta \leq 0$ ) par la surface.

$N^*$  :  $N_A^* > N_B^* > N_C^*$ . Ainsi notre théorie apporte une explication au moins qualitative aux résultats de Jalbert *et al.*

Ces observations ne sont, en revanche, pas en accord avec la théorie de Dee et Sauer [138, 135]. En effet, comme nous l'avons présenté dans la partie 4.6, ils relient les variations de  $\gamma$  avec  $M_n$  à celles de la densité du fondu. Or, par exemple, la densité du liquide de PDMS  $C$  est une fonction croissante de  $M_n$  comme pour les cas du PDMS simple  $A$  [90] et pourtant  $\gamma(M_n)$  décroît dans le premier cas et croît dans le second. L'inconvénient majeur de cette approche est qu'elle ne prend pas explicitement en compte l'architecture de la chaîne polymère. Même si notre approche considère le liquide polymère incompressible et est donc très éloignée de celle de Dee et Sauer et une comparaison est difficile, cela suggère que cette dernière est limitée. Comme nous l'avons souligné, et les expériences de Jalbert le prouvent, l'effet des bouts de chaînes joue un rôle très important expérimentalement.

Les résultats numériques de Jalbert *et al.* prédisent des fonctions  $\gamma(N)$  monotones, le

signe de la dérivée étant relié directement au signe de  $\Delta$  [89]. L'origine de la décroissance pour le cas  $C$  est donc, selon cette approche, tout à fait différente, les effets entropiques quelqu'ils soient (connectivité des chaînes, réorganisation structurale de la couche sur l'épaisseur  $R_G$ ) étant complètement négligés. La dépendance en  $N$  est uniquement introduite dans la fraction surfacique des bouts de chaînes à l'interface. Ces différences sont liées, là encore, à des hypothèses de départ tout à fait dissemblables, car nous supposons que la répartition des bouts de chaînes doit être prise en compte dans toute l'épaisseur  $R_G$ .

### Comparaison avec les mesures expérimentales

Nous avons comparé nos résultats avec les mesures expérimentales de la tension de surface. Pour effectuer cette comparaison, nous réécrivons l'équation (4.42) en fonction de la masse moléculaire des polymères,  $M_n$ . Ainsi, pour le polymère  $A$ , nous obtenons

$$\gamma \cong \gamma_\infty + \beta \frac{k_B T}{a^2} \frac{\ln\left(\frac{M_n}{\tau' M_{n0}}\right)}{(M_n/M_{n0})^{1/2}} - \epsilon \frac{2k_B T}{a^2} \frac{\ln\left[1 + \lambda \left(\frac{M_{n0}}{M_n}\right)^{1/2}\right]}{(M_n/M_{n0})^{1/2}} \quad (4.45)$$

où  $M_{n0}$  est la masse moléculaire du monomère,  $\epsilon$  un coefficient numérique de l'ordre de l'unité et  $\lambda \sim e^\Delta$ . En revanche, nous nous attendons à ce que  $\Delta$  soit petit pour les polymères  $B$  et  $C$ . Nous utilisons donc une expression simplifiée

$$\gamma \cong \gamma_\infty + \beta \frac{k_B T}{a^2} \frac{\ln\left(\frac{M_n}{\tau' M_{n0}}\right)}{(M_n/M_{n0})^{1/2}} - \nu \frac{2k_B T M_{n0}}{a^2 M_n} \quad (4.46)$$

où  $\nu = \epsilon\lambda$ .

Lors de l'ajustement des courbes sur les points expérimentaux, nous n'avons pas reporté les mesures pour de faibles poids moléculaires, car notre théorie n'est valable que pour  $N \gg 1$ . De plus, nous observons que les mesures expérimentales semblent prédire des valeurs différentes pour  $\gamma_\infty$ , notamment entre les polymères  $A$  et  $B$ . Nous avons donc autorisé une légère variation du paramètre  $\gamma_\infty$  de l'ordre de 0.6 mN/m. Les paramètres  $\tau'$  et  $\beta$  sont constants et égaux aux valeurs trouvées précédemment dans le cas des fondus de polymères simples. Nos résultats sont reportés sur la Figure 4.17. Les valeurs des paramètres sont données dans le Tableau 4.3.

Nous constatons que l'accord entre les équations (4.45), (4.46) et les données expérimentales est probant. Nos formules ayant des coefficients numériques non précisés, nous ne

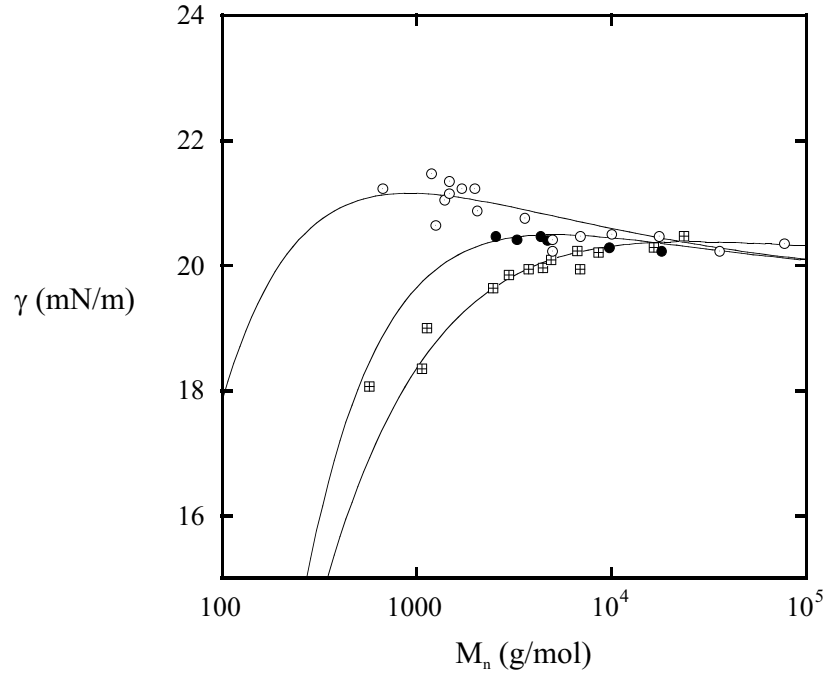


FIG. 4.17 – Données expérimentales de la tension de surface, mesurée à  $30^\circ\text{C}$ , pour trois fondus de polymères différents :  $\alpha, \omega$ -trimethylsilyl PDMS (carrés),  $\alpha, \omega$ -dimethylhydroxysilyl PDMS (cercles pleins) et  $\alpha, \omega$ -dimethylaminopropylsilyl PDMS (cercles vides) en fonction de la masse moléculaire. D'après [90]. Les courbes sont les équations (4.45) et (4.46) avec les valeurs des paramètres reportées dans le Tableau 4.3.

pouvons pas déterminer des valeurs précises pour le paramètre  $\Delta$ . Avec un choix adéquat et raisonnable de ces coefficients, nous pouvons aboutir à  $\Delta_A \simeq 1$ ,  $\Delta_B \simeq 0$  et  $\Delta_C \simeq -1$  mais ces valeurs ne sont pas réellement convaincantes, au regard des nombreuses approximations faites.

## 4.8 Conclusion

Dans ce chapitre, les variations de  $\gamma(N)$  pour les fondus de polymères sont reliées à l'organisation des chaînes adsorbées sur la surface libre dans une épaisseur de l'ordre de la taille naturelle d'une chaîne libre,  $R_G \cong aN^{1/2}$ . Cette approche est complètement différente



## Chapitre 4. Propriétés tensio-actives des liquides polymères

groupe terminal	trimethyl	hydroxydimethyl	aminopropyldimethyl
$a(\text{nm})$	0.73	0.73	0.73
$M_{n0}$ (g/mol)	370	370	370
$\gamma_\infty$ (mN/m)	20.3	19.7	19.7
$\tau'$	0.05	0.05	0.05
$\beta$	0.11	0.11	0.11
	$\epsilon = 0.18; \lambda = 11$	$\nu = 0.34$	$\nu = 0.08$

TAB. 4.3 – Valeurs de la taille  $a$ , de la masse moléculaire d'un monomère  $M_{n0}$  et des paramètres des équations (4.45) et (4.46) utilisées dans l'ajustement avec les mesures expérimentales.

de celles utilisant la théorie du gradient carré, qui supposent que ces effets de taille finie sont liées aux variations de  $\Phi(z)$  sur une distance  $\lambda \ll R_G$ . Nous trouvons une correction  $\gamma(N) - \gamma_\infty \simeq \ln N/N^{1/2}$  plus importante que les corrections en  $1/N$  calculées avec les théories de gradient carré.

La tension de surface d'une solution semi-diluée est également calculée. En effet, l'approche variationnelle permet une description continue de la structure de l'interface et de  $\gamma$  pour le cas d'un fondu ( $\Phi_b = 1$ ) jusqu'au cas d'une solution semi-diluée ( $\Phi_b < 1$ ). L'effet dominant est l'organisation des chaînes adsorbées dans la région où  $\Phi(z) = \Phi_b$  qui s'étend jusqu'à  $R_{sd} \simeq a\Phi_b^{-1/8}N^{1/2}$ .

Aucune théorie de gradient carré n'a été étendue au calcul des corrections pour  $N$  fini à  $\gamma$  pour une solution semi-diluée. D'une part, l'approximation de champ moyen n'est pas justifiée, les fluctuations de concentrations étant importantes. D'autre part, une discontinuité apparaît entre le cas semi-dilué et le cas d'un fondu. Si, dans le cas semi-dilué, la largeur de l'interface liée aux variations de  $\Phi(z)$  devient  $\lambda_{sd} \sim \lambda + \xi_b \gg \lambda$  et est la contribution principale à  $\gamma(N)$ , elle disparaît dans le cas d'un fondu. De plus, dans le cas de l'adsorption du polymère (cas de la Figure 4.1), le profil  $\Phi(z)$  passe d'une courbe décroissante à celle d'une courbe croissante sur  $\lambda$  dans le cas fondu. Les origines des variations de  $\gamma(N)$  seraient alors toutes autres.

Enfin, l'adéquation entre nos résultats et les données expérimentales est très bonne, mais pas totalement décisive au vu du jeu possible sur la valeur des paramètres. En re-

vanche, la non monotonie prédite par l'équation (4.7) est une différence plus cruciale. La théorie de la fonctionnelle en lois d'échelle est la seule théorie conduisant à une variation non-monotone de  $\gamma(N)$ . Or, certains faits expérimentaux conduisent à penser que cette non-monotonie est observée pour les très longs polymères. Elle permet également de rendre compte des résultats expérimentaux concernant les fondus de polymères fonctionnalisés à leurs bouts. Elle constitue ainsi une théorie qui englobe un grand nombre de faits expérimentaux concernant les propriétés tensio-actives de liquides polymères. A ce sujet, plus de résultats expérimentaux sur la tension de surface des très longs polymères sont nécessaires pour conclure de manière décisive.



## Chapitre 5

# Adsorption de polyélectrolytes

### 5.1 Introduction

Lorsqu'une surface solide chargée, négativement par exemple, est mise en contact avec une solution de polyélectrolytes portant des cations, au nombre de  $fN$  charges par chaîne, un échange d'ions apparaît : les chaînes polyélectrolytes s'adsorbent, tandis que les contre-ions de la surface, jusque là captifs, sont relâchés dans la solution. En effet, le système gagne alors l'entropie des ions microscopiques,  $fNk_B T$  par chaîne adsorbée, tandis que la perte entropique par macro-ion est de l'ordre de  $k_B T$ . Ainsi, pour des densités surfaciques de charge relativement élevées, une couche de polyélectrolytes adsorbés recouvre le substrat. Dans certains cas, la charge totale portée par la surface décorée devient positive et égale en valeur absolue à la charge initiale du substrat.

Les notations s'avèrent importantes dans ce problème, nous prenons donc un soin particulier pour les définir. Nous notons  $-e\sigma/a^2 < 0$  la charge surfacique portée par la surface et  $e\sigma_p/a^2 > 0$ , la charge surfacique portée par le squelette des chaînes adsorbées ( $e$  est la charge élémentaire). La charge potentielle de la surface décorée par les polymères est  $\Delta\sigma/a^2 = -e\sigma/a^2 + e\sigma_p/a^2$ , et, lorsqu'elle se trouve isolée, elle est accompagnée d'une quantité équivalente de contre-ions. Dans certains cas, on peut avoir  $\sigma_p = \sigma$  et donc  $\Delta\sigma = 0$ . On parlera alors de **compensation** exacte. Lorsque  $\sigma_p > \sigma$ , soit  $\Delta\sigma > 0$  (respectivement  $\Delta\sigma < 0$ ), on évoquera une situation de **sur-compensation** (resp. **sous-compensation**). Dans le cas où  $\Delta\sigma = |\sigma|$ , la charge de la surface décorée change de signe, ce qui conduit donc à une **inversion de charge**. Enfin, lorsque  $\Delta\sigma \geq |\sigma|$ , nous parlerons de **super-**

### compensation.

Ce phénomène d'inversion de charge est l'ingrédient physique essentiel dans la réalisation de structures en multi-couches sur des substrats, dont les premières expériences sont dues à Decher *et al.* dès 1991 [58, 56]. Ces multi-couches sont formées par adsorptions successives de polyélectrolytes dont la charge est alternativement positive et négative [57, 103]. Il est ainsi possible de fabriquer des structures faites de plusieurs centaines de couches alternées. Ce processus de formation de couches, épaisses à l'échelle moléculaire, est un des plus efficaces, et permet d'obtenir des films ayant les caractéristiques structurales requises et une épaisseur parfaitement contrôlée. Bien que la mise en œuvre de ces couches est aujourd'hui comprise, la description théorique de ces systèmes complexes en est à ses débuts. La première étape est la compréhension de l'inversion de charge lors de l'adsorption de la 1<sup>re</sup> couche. Quel est le facteur essentiel qui contrôle la charge adsorbée par le substrat ? Pour cela, nous étudions la dépendance de  $\Delta\sigma$  avec les paramètres du système.

Une des difficultés majeures rencontrée lors de l'étude théorique de ces couches adsorbées est le très grand nombre de paramètres qui influent sur leur structure. Ils sont *a priori* au nombre de sept : la densité surfacique de charge du substrat,  $\sigma$ , la fraction volumique en monomères dans la solution,  $\Phi_b$ , l'indice de polymérisation,  $N$ , la fraction en monomères chargés,  $f$ , le paramètre de volume exclu des interactions à deux corps,  $v$ , les interactions à courte distance entre les monomères et la surface et la fraction volumique en sel dans la solution,  $n_s$ .

Récemment, un grand nombre de travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence d'un ou plusieurs de ces paramètres sur la structure de la couche et sur la charge totale portée par la surface décorée,  $\Delta\sigma$ . La plupart de ces travaux concernent l'adsorption à partir d'une solution diluée. Joanny, en ajustant les solutions asymptotiques de la théorie de Poisson-Boltzmann dans l'approximation de Debye-Hückel loin de la surface et de la théorie d'Edwards près de la surface, prédit une sur-compensation à faible force ionique et une inversion de charge à forte force ionique [92, 93]. Dobrynin, Deshkovski et Rubinstein font une analyse systématique en lois d'échelle de l'adsorption pour une grande gamme de  $\sigma$ , avec ou sans sel ajouté [64, 65]. Cette étude a été étendue au cas d'un solvant athermique [62]. Cependant, dans le cas des polyélectrolytes, le régime dilué est restreint aux concentrations très faibles, la fraction volumique de recouvrement étant  $\Phi_b^* \sim N^{-2}$ . Le régime semi-dilué est donc souvent atteint lors de la fabrication des multi-couches. De

plus, l'expérimentateur désire conserver la même quantité de polyélectrolytes adsorbés au cours de chaque cycle, ce qui nécessite une solution de polyélectrolytes assez concentrée <sup>1</sup>. En pratique, les valeurs de concentrations utilisées, montrent que nous sommes bien dans le régime semi-dilué [112].

Dans ce contexte, l'approximation de champ moyen, conduisant aux équations dites de Poisson-Boltzmann-Edwards a été utilisée pour décrire la couche adsorbée. Châtelier et Joanny [34] ont résolu ce système d'équations dans l'approximation linéaire pour une surface attractive, décrivant ainsi l'influence de la solution semi-diluée sur la structure de la couche. Cette approche est cependant limitée au cas des faibles perturbations. La résolution numérique des équations non-linéaires a été faite par Borukhov, Andelman et Orland [24, 25] dans le cas d'une surface répulsive. Le potentiel électrostatique dans la couche ainsi calculé admet systématiquement, dans la limite sans sel, un maximum. Celui-ci est donc la signature d'une sur-compensation [124]. Des lois d'échelle sont obtenues pour le maximum du potentiel, mais aucune description analytique de la couche n'est proposée. En outre, le cas d'une surface attractive ne se déduit pas simplement du cas étudié par Borukhov *et al.* puisque les profils de concentration sont affectés de manière significative par les conditions de bord.

Dans tous les cas, comme nous l'avons discuté dans le chapitre 3, la théorie de champ moyen ne permet pas d'obtenir la structure complète de la couche dans le cas de l'adsorption à partir d'une solution semi-diluée, en particulier dans la région où le profil est plat ( $\Phi(z) \cong \Phi_b$ ). Pour comprendre ce phénomène d'inversion de charge, il est essentiel de distinguer les chaînes adsorbées des chaînes libres. En effet, la charge surfacique portée par les polymères adsorbés s'écrit  $\sigma_p = a^2 f \Gamma$  où  $\Gamma$  est la quantité de monomères adsorbés sur la surface. Or, comme le montre la Figure 5.1,  $\Gamma$  ne s'identifie pas avec l'excès de monomères à l'interface,  $\int (\Phi(z) - \Phi_b) dz$  comme suggéré dans les Réfs. [24, 124]. De même, l'épaisseur de la couche,  $H$ , n'est pas égale à la longueur caractéristique de relaxation de la fraction volumique,  $\Phi(z)$ . En revanche, la fonctionnelle en lois d'échelle permet la détermination des expressions en lois d'échelle de  $H$  et  $\Gamma$  et semble adaptée à l'étude de ces systèmes dans les situations où de longues boucles, formées par les chaînes adsorbées, s'étendent loin de la surface.

Dans ce chapitre, une description complète de la couche est proposée. En particulier, nous obtenons les profils analytiques du potentiel électrostatique, de la fraction volumique

---

<sup>1</sup>Ce protocole expérimental nous a été signalé par G. Decher.

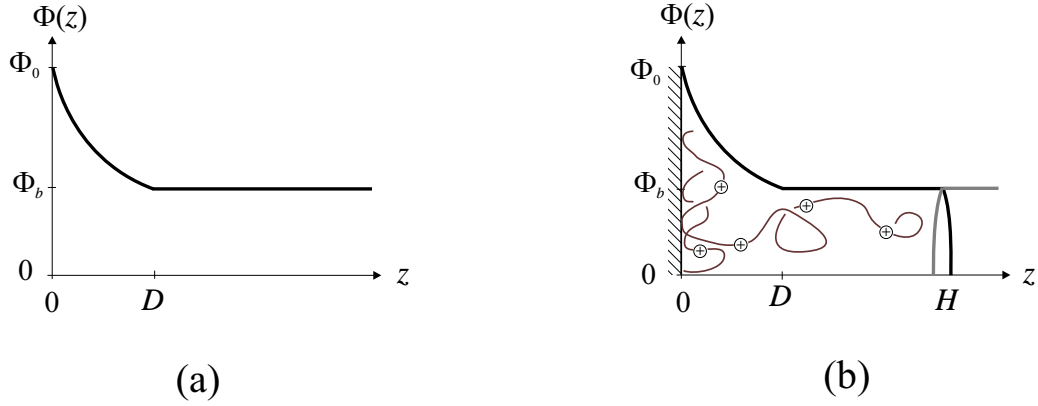


FIG. 5.1 – Le profil de la fraction volumique,  $\Phi(z)$  (a) ne permet pas de déterminer les caractéristiques de la couche comme sa taille,  $H$  (b).

en monomères et de la fraction volumique en contre-ions. Ces derniers pénètrent dans la couche adsorbée et nous déterminons leur influence sur les caractéristiques de la couche comme l'extension,  $H$ , et le nombre de monomères adsorbés,  $\Gamma$ .

Dans la suite, nous supposons que la fraction de charges est faible,  $f \ll 1$ . En effet, pour des fractions plus élevées,  $f \gtrsim \ell_B^{-1/2}$  (où  $\ell_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T a}$  est la longueur de Bjerrum en unités de  $a$  et correspond à la distance séparant deux charges élémentaires qui interagissent avec une énergie électrostatique égale à  $k_B T$ ), le polymère devient semi-flexible [17, 18] ce qui altère de façon significative la distribution en taille des boucles. Par ailleurs, pour  $f \gtrsim \ell_B^{-1}$ , le polyélectrolyte est fortement chargé. Le potentiel électrostatique local est alors important et un certain nombre de contre-ions restent liés à la chaîne. Ce phénomène est connu sous le nom de condensation de Manning-Oosawa [116]. La charge effective portée par les chaînes est alors abaissée et les contre-ions restant se comportent comme un gaz de Debye-Hückel. Nous ne considérons donc pas ces deux effets.

Enfin, nous supposons que la solution ne contient pas de sel (faible force ionique). En pratique, le solvant est faiblement dissocié (par exemple, l'eau contient des ions hydroxydes et hydroniums à raison de  $10^{-7}$  mol/L), et notre approche s'applique donc aux situations où  $n_s$  est suffisamment petit pour que les interactions électrostatiques ne soient pas écrantées ( $H \ll \kappa^{-1}$  où  $\kappa^2 = 8\pi\ell_B n_s$  est le paramètre de Debye-Hückel).

Pour décrire la structure de la couche adsorbée de polyélectrolytes sur une surface chargée à partir d'une solution semi-diluée, il est préférable d'utiliser une seule approche théorique, l'approche en champ moyen ou l'approche en lois d'échelle. Cependant, chacune a un inconvénient majeur : la première ne permet pas de décrire la couche adsorbée dans la région externe puisque le profil de concentration est plat et égal à  $\Phi_b$ , alors qu'elle est constituée de larges boucles et queues appartenant aux polyélectrolytes adsorbés. La seconde a un inconvénient d'ordre technique : le système étant composé de polymères chargés et de contre-ions, il n'est pas possible de décrire ces deux objets avec le même formalisme. Les polymères forment des boucles et sont naturellement décrits avec les fonctions  $S(n)$  et  $\hat{z}(n)$ , tandis que la concentration en ions microscopiques et le potentiel électrostatique s'écrivent comme des fonctions dépendant de  $z$ . La résolution du problème dans l'espace des  $z$  conduit à des calculs fastidieux voire inextricables. Nous combinons donc plusieurs approches.

Ce chapitre est divisé en quatre parties. Tout d'abord nous introduisons la description en lois d'échelle des solutions de polyélectrolytes et les équations de Poisson-Boltzmann-Edwards. Puis, nous généralisons la fonctionnelle en lois d'échelle au cas des couches de polyélectrolytes. Nous introduisons ainsi une nouvelle approche pour décrire les couches de polyélectrolytes. La 3<sup>e</sup> partie porte sur la structure de la couche adsorbée, étudiée avec ces trois outils théoriques. Enfin, nous discutons l'inversion de charge.

Dans ce qui suit, nous choisissons par convention une surface chargée négativement et des monomères chargés, monovalents, portant une charge  $+e$ . La distribution des charges le long de la chaîne est supposée fixe et celles-ci sont régulièrement espacées.

## 5.2 Les différentes théories

Dans cette partie, nous présentons brièvement les propriétés des polyélectrolytes en solutions diluée et semi-diluée. Deux approches peuvent être distinguées : de Gennes *et al.* [54] puis Rubinstein *et al.* [63] ont généralisé l'approche en lois d'échelle (chapitre 1) au cas des polyélectrolytes. Elle permet de décrire de façon continue les solutions diluées et semi-diluées. Nous présentons ensuite la théorie de Poisson-Boltzmann étendue au cas des solutions semi-diluées de polyélectrolytes. Il s'agit d'une approche en champ moyen et qui néglige donc les corrélations entre monomères et entre ions chargés, mais elle permet



cependant d'identifier de façon analytique l'effet des interactions électrostatiques.

### 5.2.1 Approche en lois d'échelle

Les charges situées régulièrement sur la chaîne se repoussent du fait de la répulsion Coulombienne, ce qui déforme la pelote qui est isotrope pour un polymère neutre. La distance maximale entre les charges est obtenue lorsque la chaîne est étirée, la connectivité limitant l'extension. La statistique de la chaîne est donc globalement linéaire. Aux petites échelles, la chaîne n'est pas déformée tant que l'interaction électrostatique entre deux segments de chaînes est inférieure à l'énergie thermique,  $k_B T$ . Le polyélectrolyte est donc représenté par une chaîne de blobs électrostatiques de taille  $\xi_e$  [54] comme le montre la Figure 5.2. La longueur  $\xi_e$  est reliée au nombre de monomères,  $g_e$  contenus dans le blob, par

$$\frac{(f g_e)^2 \ell_B}{\xi_e} \cong 1 \quad (5.1)$$

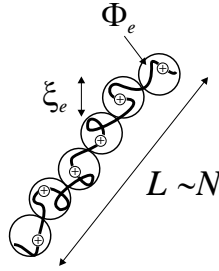


FIG. 5.2 – Un polyélectrolyte isolé est représenté comme une chaîne linéaire de blobs de taille  $\xi_e$ , contenant chacun  $g_e$  monomères.

Dans le cas d'un solvant  $\Theta$ , la statistique aux échelles inférieures à  $\xi_e$  est Gaussienne, soit  $\xi_e \cong a g_e^{1/2}$ , ce qui conduit à

$$g_e \cong \frac{1}{(f^2 \ell_B)^{2/3}} \quad (5.2)$$

$$\xi_e \cong \frac{a}{(f^2 \ell_B)^{1/3}} \quad (5.3)$$

L'extension du polymère est alors

$$L \cong \frac{N}{g_e} \xi_e \cong a N (f^2 \ell_B)^{1/3} \quad (5.4)$$

et la fraction volumique locale à l'intérieur d'un blob électrostatique, est

$$\Phi_e \cong \frac{g_e}{\xi_e^3} \cong (f^2 \ell_B)^{1/3} \quad (5.5)$$

Dans le cas d'un solvant athermique ( $\xi_e \cong a g_e^{3/5}$ ), les équations (5.2)-(5.5) se modifient en

$$g_e \cong \frac{1}{(f^2 \ell_B)^{5/7}} \quad (5.6)$$

$$\xi_e \cong \frac{a}{(f^2 \ell_B)^{3/7}} \quad (5.7)$$

$$L \cong a N (f^2 \ell_B)^{2/7} \quad (5.8)$$

$$\Phi_e \cong (f^2 \ell_B)^{4/7} \quad (5.9)$$

Lorsque la fraction volumique de la solution,  $\Phi_b$ , devient supérieure à la fraction volumique de recouvrement,  $\Phi_b^* \cong N/L^3 \cong g_e^3/(\xi_e^3 N^2)$ , les interactions électrostatiques sont écrantées pour des distances supérieures à la taille de la maille,  $\xi_b$ , du filet formé par les chaînes dans la solution [54, 63]. La solution est alors constituée d'un empilement compact de blobs semi-dilués (taille  $\xi_b$ , nombre de monomères  $g_b$  et fraction volumique  $\Phi_b \cong g_b/\xi_b^3$ ). Lorsque  $\Phi_b = \Phi_b^*$ , la longueur  $\xi_b$  est égale à l'extension d'un polyélectrolyte isolé,  $L$ . Elle s'écrit donc sous la forme

$$\xi_b \simeq \xi_e \frac{N}{g_e} \left( \frac{\Phi_b^*}{\Phi_b} \right)^m \quad (5.10)$$

Comme  $\xi_b$  doit être indépendant de  $N$ , on trouve  $m = 1/2$  et

$$\xi_b \cong a \left( \frac{a g_e}{\xi_e} \right)^{1/2} \Phi_b^{-1/2} \quad (5.11)$$

Le polymère forme une chaîne Gaussienne de blobs semi-dilués pour les échelles supérieures à  $\xi_b$  et une chaîne étirée de blobs électrostatiques pour les échelles inférieures à  $\xi_b$  (cf. Figure 5.3). Dans le cas d'un solvant  $\Theta$ , nous avons

$$g_b \cong \frac{1}{\Phi_b^{1/2} (f^2 \ell_B)^{1/2}} \quad (5.12)$$

$$\xi_b \cong \frac{a}{\Phi_b^{1/2} (f^2 \ell_B)^{1/6}} \quad (5.13)$$

tandis que pour un solvant athermique,

$$g_b \cong \frac{1}{\Phi_b^{1/2} (f^2 \ell_B)^{3/7}} \quad (5.14)$$

$$\xi_b \cong \frac{a}{\Phi_b^{1/2} (f^2 \ell_B)^{1/7}} \quad (5.15)$$

La taille d'une chaîne est alors  $L_{sd} \cong \left(\frac{N}{g_b}\right)^{1/2} \xi_b$ . Lorsque la fraction volumique de la solution est supérieure à  $\Phi_e$ , les blobs électrostatiques disparaissent et la chaîne est Brownienne à toutes les échelles supérieures à  $\xi_b$ .

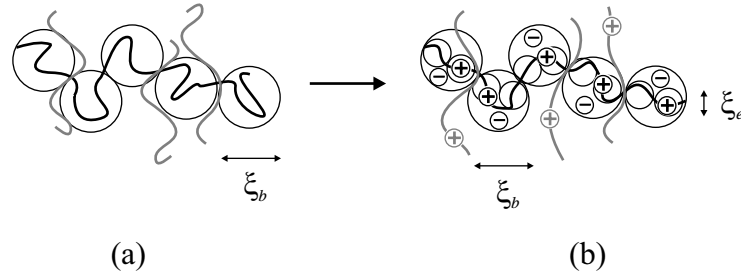


FIG. 5.3 – Par rapport au cas d'une solution semi-diluée de polymères neutres (a), une solution semi-diluée de chaînes chargées (b) possède une longueur caractéristique supplémentaire,  $\xi_e$ .

La qualité du solvant ne change donc la structure qu'aux petites échelles (exposants de  $\ell_B f^2$ ). Nous considérons par la suite uniquement le cas d'un solvant  $\Theta$ , les principaux résultats seront généralisés aux cas d'un solvant athermique dans la partie 5.5.

### 5.2.2 Théorie de champ moyen

Lorsqu'une solution semi-diluée de polyélectrolytes est en contact avec une surface chargée, les concentrations en monomères et en contre-ions ne sont plus uniformes : le nombre de monomères augmente près de la surface, tandis que la concentration des contre-ions diminue, les ions négatifs étant repoussés par la surface. Dans l'approximation de champ moyen, le système est alors décrit par quatre champs scalaires : la fraction volumique en monomères,  $\Phi$ , les fractions volumiques des ions positifs et négatifs, supposés monovalents,  $\rho^\pm$  et le potentiel électrostatique total  $V$  qui s'écrit sans dimensions  $\Psi = \frac{e}{k_B T} V$ . Les monomères sont décrits comme des ions microscopiques portant une charge  $f e$  dont on néglige l'entropie de translation,  $-k_B (\Phi/N) \ln(\Phi/N)$ , dans la limite des longues chaînes ( $N \gg 1$ ). L'approximation de champ moyen consiste à décrire l'influence de la surface chargée et des

interactions entre chaînes (électrostatiques et de volume exclu) *via* un potentiel extérieur qui détermine  $\Phi(z)$ . Ainsi, nous négligeons à la fois les fluctuations de  $\Phi$  et celles de  $\rho^\pm$ . Le point de départ est donc l'énergie (2.29), valable dans l'approximation du fondamental dominant, avec dans le cas d'un solvant  $\Theta$ ,  $U(z)/k_B T = \frac{1}{3}\Phi(z)^3 + f\Psi(z)$ . L'énergie libre totale du système s'écrit alors, par unité de surface,

$$\begin{aligned} F = & -\frac{k_B T}{a^2} \frac{1}{2} \sigma \Psi(0) + \frac{k_B T}{a^3} \int_0^\infty \{ \Psi(z) \rho^+(z) - \Psi(z) \rho^-(z) \} dz \\ & + \frac{k_B T}{a^3} \int_0^\infty \{ \rho^+(z) [\ln \rho^+(z) - 1] + \rho^-(z) [\ln \rho^-(z) - 1] \} dz \\ & + \frac{k_B T}{a^3} \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{3} \Phi^3(z) + \frac{a^2}{6} \left[ \frac{d\sqrt{\Phi}(z)}{dz} \right]^2 + f\Phi(z)\Psi(z) \right\} dz \end{aligned} \quad (5.16)$$

Le premier terme est l'énergie propre de la surface, le deuxième terme l'énergie électrostatique des cations et des anions microscopiques, le troisième terme est l'entropie de translation de ces ions monovalents et le dernier terme correspond à l'énergie libre des polymères.

Le potentiel électrostatique est relié aux charges par l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2 \Psi}{dz^2}(z) = -\frac{4\pi\ell_B}{a^2} [f\Phi(z) + \rho^+(z) - \rho^-(z)] \quad (5.17)$$

La minimisation de l'énergie (5.16) par rapport à  $\rho^\pm$  conduit aux deux équations de Boltzmann :

$$\ln \rho^\pm(z) \pm \Psi(z) = \ln \rho_0^\pm \quad (5.18)$$

où  $\rho_0^\pm$  sont deux constantes à déterminer. Enfin, la minimisation par rapport à  $\Phi$  conduit à l'équation d'Edwards, qui est le pendant de l'équation de Boltzmann pour les monomères

$$\Phi(z)^2 + f\Psi(z) - \frac{a^2}{6\sqrt{\Phi(z)}} \frac{d^2 \sqrt{\Phi}(z)}{dz^2} = \mu \quad (5.19)$$

Cette équation est la généralisation de l'éq. (2.32) du chapitre 2 aux polymères chargés. Le potentiel chimique  $\mu$  (en unités de  $k_B T$ ) est la valeur propre de l'équation de Schrödinger associée.

Les équations (5.18) et (5.19) traduisent l'égalité des potentiels chimiques pour les contre-ions et les monomères. Sans perte de généralités, nous choisissons  $\Psi(\infty) = 0$ . L'électroneutralité du système permet alors de déterminer les constantes, évaluées dans

## Chapitre 5. Adsorption de polyélectrolytes

---

la solution :  $\mu = \Phi_b^2$ ,  $\rho_0^+ = n_s$  et  $\rho_0^- = n_s + f\Phi_b$ . Nous supposons que la concentration en contre-ions de la surface est négligeable. En effet, elle est proportionnelle à  $\Sigma/V$  où  $\Sigma$  est l'aire de la surface et  $V$  le volume de la solution et disparaît donc dans la limite  $\Sigma/V \rightarrow 0$ .

Le système de Poisson-Boltzmann-Edwards s'écrit donc

$$\frac{d^2\Psi}{dz^2}(z) = -\frac{4\pi\ell_B}{a^2} \left[ f\Phi(z) + n_s e^{-\Psi(z)} - (n_s + f\Phi_b) e^{\Psi(z)} \right] \quad (5.20)$$

$$\rho^+(z) = n_s e^{-\Psi(z)} \quad (5.21)$$

$$\rho^-(z) = (n_s + f\Phi_b) e^{\Psi(z)} \quad (5.22)$$

$$\frac{a^2}{6\sqrt{\Phi(z)}} \frac{d^2\sqrt{\Phi(z)}}{dz^2} = \Phi(z)^2 - \Phi_b^2 + f\Psi(z) \quad (5.23)$$

En toute rigueur, l'approche de champ moyen n'est strictement valable que pour des concentrations supérieures à  $\Phi_e$  (régime concentré). Dans le régime semi-dilué, les fluctuations de concentration sont très importantes, et le potentiel auto-cohérent n'est pas homogène pour des distances supérieures à  $\xi_e$ . En effet, dans ce cas, la fraction volumique moyenne dans la solution,  $\Phi_b$ , n'est plus la fraction volumique locale,  $\Phi_e$ . Le terme en  $\Phi^3$  qui représente les interactions à trois corps dans l'éq. (5.16) est alors incorrect. Il s'agit là d'une limitation importante du système Poisson-Boltzmann-Edwards pour l'étude des solutions semi-diluées de polyélectrolytes. En l'absence de théorie adaptée, il est usuel d'extrapoler l'approche de champ moyen dans le régime semi-dilué.

De cette extrapolation résulte une contradiction dans la signification du potentiel chimique  $\mu$ . Comme il s'agit du potentiel chimique des monomères dans la solution et qu'il est donc sensible à la concentration locale, nous sommes tentés d'écrire  $\mu \cong 1/g_e \cong \Phi_e^2$  tout en conservant l'estimation des interactions à trois corps, soit  $\Phi^3(z)$  dans l'équation (5.23). Mais cette approximation conduit à une impasse puisque, dans ce cas,  $\Psi(z) = 0$  et  $\Phi(z) = \Phi_b$  n'est plus solution de l'équation d'Edwards. En effet, la détermination de  $\Psi(\infty)$  dépend de l'échelle choisie. En réalité, aux échelles inférieures à  $\xi_b$ , le potentiel électrostatique est non nul près du macro-ion et décroît vers 0 sur une distance égale à la taille du blob,  $\xi_b$ . La condition limite  $\Psi(\infty) = 0$  est, en revanche, valable pour des échelles de distances supérieures à  $\xi_e$ . Dans ce qui suit, nous conservons  $\mu \cong \Phi_b^2$  dans l'équation (5.23).

En principe, deux conditions aux limites sont associées à l'équation (5.20)<sup>2</sup> et avec

---

<sup>2</sup>La condition  $\Psi(\infty) = 0$  permet uniquement de fixer les constantes  $\rho_0^\pm$ .

$\Phi(\infty) = \Phi_b$ , une troisième doit être associée à l'équation (5.23). Elles s'écrivent

$$\frac{d\Psi}{dz}(0) = \frac{4\pi\ell_B}{a}\sigma \quad (5.24)$$

$$\frac{d\Psi}{dz}(\infty) = 0 \quad (5.25)$$

$$\frac{d \ln \Phi}{dz}(0) = \frac{1}{d} \quad (5.26)$$

où  $d$  est homogène à une distance. Les équations (5.24) et (5.25) imposent le champ à la surface et l'électroneutralité de la solution, tandis que l'équation (5.26), identique à l'éq. (2.31), traduit les interactions à courte distance entre les monomères et la surface solide. Cette condition est utilisée par Joanny [92] mais elle peut être remplacée par une condition sur  $\Phi(0)$ , utilisé alors comme paramètre ajustable [24].

Borukhov, Andelman et Orland ont ainsi étudié numériquement le cas d'une surface non adsorbante en remplaçant les équations (5.24) et (5.26) par  $\Psi(0) = \Psi_s$  et  $\Phi(0) = 0$  [24, 25, 124]. Ils ont obtenu les profils d'adsorption et en ont déduit des lois d'échelle. Ainsi, dans le régime de faible force ionique, le maximum de la fraction volumique en monomères varie comme  $|\Psi_s|^2$  et la longueur caractéristique de la couche est proportionnelle à  $(f|\Psi_s|)^{-1}$ .

Lorsque les variations du potentiel électrostatique sont faibles devant l'énergie thermique,  $\Psi \ll 1$ , et  $|\Phi - \Phi_b| \ll \Phi_b$ , il est possible de linéariser le système (5.20)–(5.23) autour de  $\Psi = 0$  et  $\Phi = \Phi_b$ . Cette approximation, dite de Debye-Hückel, a été utilisée par Châtelier et Joanny [34] et permet d'obtenir des résultats analytiques. En utilisant le paramètre d'ordre des polymères défini par  $\varphi = \sqrt{\Phi}$ , le système se transforme en

$$\frac{d^2\Psi}{dz^2}(z) = -\frac{8\pi\ell_B}{a^2}f\sqrt{\Phi_b}\delta\varphi(z) + \left(\kappa^2 + \frac{4\pi\ell_B}{a^2}f\Phi_b\right)\Psi(z) \quad (5.27)$$

$$\rho^+(z) = n_s[1 - \Psi(z)] \quad (5.28)$$

$$\rho^-(z) = (n_s + f\Phi_b)[1 + \Psi(z)] \quad (5.29)$$

$$\frac{a^2}{6\sqrt{\Phi_b}}\frac{d^2\delta\varphi}{dz^2}(z) = 4\Phi_b^{3/2}\delta\varphi(z) + f\Psi(z) \quad (5.30)$$

où  $\Psi \ll 1$ ,  $\varphi = \sqrt{\Phi_b} + \delta\varphi$  avec  $\delta\varphi \ll 1$  et  $\kappa^2 = 8\pi\ell_B n_s/a^2$  est le paramètre de Debye-Hückel sans dimension.

### 5.3 Fonctionnelle en lois d'échelle appliquée aux polyélectrolytes

Dans cette partie, nous généralisons la fonctionnelle en lois d'échelle décrite dans le chapitre 3 au cas des polyélectrolytes. Cette généralisation n'est possible que lorsque la couche de polyélectrolytes adsorbée est formée de boucles étirées. Elle ne convient donc pas pour l'adsorption des solutions diluées sur une surface à faible densité surfacique de charge,  $\sigma$ , pour lesquelles les polyélectrolytes sont comprimés sur une épaisseur  $\delta = (4\pi\ell_B f\sigma)^{-1/3}$  [23]. Ce résultat s'obtient en équilibrant la force élastique,  $N/\delta^3$ , qui tend à repousser les monomères de la surface et la force électrostatique,  $4\pi\ell_B\sigma fN$  qui est dirigée vers la surface. On comprend donc bien que, tant que  $\Phi(0) = \Phi_0$  est petit, la fonctionnelle en lois d'échelle, qui décrit les situations où les boucles sont étirées ou à la limite de l'étirement, n'est pas adaptée. En revanche, plusieurs études en champ moyen [159, 93] suggèrent que de grandes boucles se forment lorsque la force ionique est très faible et la couche adsorbée relativement dense. De façon plus quantitative, une approche en lois d'échelle faite par Dobrynin, Deshkovski et Rubinstein [64, 65] indique que la couche adsorbée s'étend et devient auto-similaire lorsque la densité surfacique de charges,  $\sigma$ , excède  $f$ . Dans la suite nous supposons donc que  $\sigma \geq f$ .

Lorsque la solution est semi-diluée, le système gagne de l'entropie de configuration en augmentant le nombre de chaînes en contact avec la surface tout en permettant aux chaînes de garder leur forme Gaussienne. La formation de grandes boucles est donc favorisée. Nous distinguons deux cas : tout d'abord, nous généralisons la fonctionnelle de l'énergie libre (3.35) au cas où  $\Phi(z) > \Phi_e$  à partir de l'énergie en champ moyen (5.16). Puis par analogie avec les couches de polymères neutres, nous écrivons cette fonctionnelle dans le cas où la concentration moyenne est  $\Phi_b$  (supposée inférieure à  $\Phi_e$ ).

#### 5.3.1 Régime concentré ( $\Phi > \Phi_e$ )

Par rapport à l'énergie (5.16) valable en champ moyen, nous écrivons l'énergie libre des polyélectrolytes à l'aide des fonctions  $\dot{z}$  et  $S$ . Sachant que  $\Phi(z)$  est relié à  $S(n)$  et  $\dot{z}(n)$  par l'équation (3.2), on a :

$$\begin{aligned}
\frac{F}{k_B T} &\cong -\frac{\sigma \Psi(0)}{2a^2} + \frac{1}{a^3} \int_0^\infty \{ \Psi(z) \rho^+(z) - \Psi(z) \rho^-(z) \} dz \\
&+ \frac{1}{a^3} \int_0^\infty \{ \rho^+(z) [\ln \rho^+(z) - 1] + \rho^-(z) [\ln \rho^-(z) - 1] \} dz \\
&+ \int_0^N \left\{ \frac{a^6 S^3(n)}{3 \dot{z}^2(n)} + S(n) \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^2 - S'(n) \ln \left( -\frac{S'(n)}{S_0} \right) + f S(n) \Psi(z(n)) \right\} dn
\end{aligned} \tag{5.31}$$

La seule modification par rapport à l'énergie (5.16) concerne l'énergie libre des polymères où le terme d'Edwards a été remplacé par la contribution élastique des boucles et la contribution entropique associée à la polydispersité en taille des boucles. Les équations de Poisson sur  $\Psi$  et de Boltzmann pour  $\rho^\pm$  restent identiques. La minimisation de l'énergie (5.31) par rapport aux champs  $S(n)$  et  $\dot{z}(n)$  conduit à

$$\left( \frac{a^3 S}{\dot{z}} \right)^2 + \left( \frac{\dot{z}}{a} \right)^2 + \frac{S''}{S'} + f \Psi = \mu \tag{5.32}$$

$$2 \frac{d}{dn} \left[ a S \dot{z} - \frac{1}{3} \left( \frac{a^3 S}{\dot{z}} \right)^3 \right] - f a^3 S \frac{d\Psi}{dz} = 0 \tag{5.33}$$

L'équation (5.32), qui traduit l'équilibre chimique de la couche, est l'équivalent de l'équation (3.13) à laquelle s'ajoute le potentiel électrostatique des monomères chargés,  $f\Psi$ . Ces équations s'appliquent pour  $\Phi(z) > \Phi_e$  et le potentiel chimique  $\mu$  est de l'ordre de  $g_e^{-1}$ . L'équation de structure (5.33) comprend également la force électrostatique qui agit sur les monomères chargés,  $efS\vec{E}$ , où  $\vec{E}$  est le champ électrique, normal à la surface. Ainsi, trois forces agissent sur une tranche de la couche d'épaisseur  $\delta z$  : la force élastique dirigée vers la surface, la pression osmotique qui s'y oppose et la force électrostatique. D'après le théorème de Gauss, le signe de cette dernière ne dépend que de celui de la charge totale contenue dans la partie de la couche située en avant du point considéré (surface solide plus monomères adsorbés). Ainsi, près de la surface,  $\vec{E}$  est dirigé vers la surface, la charge portée par la surface solide n'étant pas encore complètement compensée, et la force électrostatique s'oppose aux interactions de volume exclu.

L'énergie (5.31) permet également de décrire les brosses de polymères monodisperses en imposant  $S'(n) = \sigma \delta(n - N)$  où  $\sigma$  est la densité de greffage des chaînes. Le cas d'une brosse de polyélectrolytes greffés sur une surface neutre est traité avec ce formalisme dans l'appendice C, dans la limite où les contre-ions s'étendent loin derrière la brosse. Nous



## Chapitre 5. Adsorption de polyélectrolytes

---

étudions alors le régime dit de la brosse de Pincus [128] qui apparaît lorsque les chaînes sont faiblement chargées ( $f \ll 1$ ). En particulier, nous retrouvons le profil de concentration et la trajectoire des chaînes trouvé précédemment par Borisov et Zhulina [22] avec un formalisme adapté de la théorie classique pour les brosses, dans l'approximation d'égal étirement. Ce résultat valide donc l'expression (5.31) comme étant la généralisation de l'approche variationnelle pour le cas des polyélectrolytes. Ces mêmes auteurs ont dérivé la solution exacte du profil de concentration en relaxant la contrainte d'égal étirement [22, 167].

Dans la partie suivante, nous généralisons la fonctionnelle en lois d'échelle au cas d'une couche adsorbée de polyélectrolytes dans le régime semi-dilué.

### 5.3.2 Régime semi-dilué ( $\Phi = \Phi_b$ )

Dans cette partie, nous tirons partie du fait que, dans le régime semi-dilué, les chaînes polyélectrolytes sont Gaussiennes aux échelles  $z > \xi_b$ . De plus, à ces échelles les interactions électrostatiques sont écrantées, et le système est alors l'analogue d'une solution de polymères neutres, pourvu que les blobs soient renormalisés en tenant compte de la physique aux petites échelles. En quelque sorte, nous incluons les degrés de liberté associés aux contre-ions et les interactions électrostatiques dans les blobs de taille  $\xi_b$ . La couche est donc visualisée comme un système dense de blobs de taille,  $\xi(z) \sim (\xi_e/\Phi(z))^{1/2}$  avec  $\xi(z) \simeq \xi_e \frac{g(z)}{g_e}$ .

Les interactions de volume exclu s'écrivent  $\int \Pi_m(z) dz$ , où  $\Pi_m$  est la contribution des monomères à la pression osmotique

$$\Pi_m(z) \cong \frac{k_B T}{\xi(z)^3} \cong k_B T \frac{\Phi^{3/2}(z)}{(a\xi_e)^{3/2}} \quad (5.34)$$

En utilisant l'équation (3.2), on montre simplement que

$$\int_0^H \Pi_m(z) dz \cong k_B T \int_0^N \frac{(a^2 S(n))^{3/2}}{\xi_e^{3/2} \dot{z}^{1/2}(n)} dn \quad (5.35)$$

où  $H = z(N)$  est l'épaisseur de la couche adsorbée.

L'élasticité des pseudo-boucles s'écrit, à l'échelle supérieure à  $\xi$  :

$$F_{el} = k_B T \int_0^N -S'(n) \left[ \int_0^n \left( \frac{dz/\xi}{dm/g} \right)^2 \frac{dm}{g} \right] dn \cong \frac{k_B T}{a} \int_0^N \xi_e^{1/2} S^{3/2}(n) \dot{z}^{3/2}(n) dn \quad (5.36)$$

après intégration par parties.

## 5.4. Structure de la couche adsorbée

Enfin, l'entropie associée à la polydispersité en taille des boucles est identique au cas des polymères neutres [équation (3.34)].

Ainsi, en rassemblant les équations (5.35), (5.36) et (3.34) l'énergie libre effective des polyélectrolytes s'écrit, par unité de surface,

$$F \cong k_B T \int_0^N \left\{ \frac{(a^2 S(n))^{3/2}}{\xi_e^{3/2} \dot{z}^{1/2}(n)} + \frac{1}{a} \xi_e^{1/2} S^{3/2}(n) \dot{z}^{3/2}(n) - S'(n) \ln \left( -\frac{S'(n)}{S_0} \right) \right\} dn \quad (5.37)$$

La minimisation de l'énergie libre (5.37) par rapport aux champs  $S$  et  $\dot{z}$  conduit aux deux équations

$$\frac{3}{2} \left( \frac{a}{\xi_e} \right)^{3/2} \left( \frac{a^3 S}{\dot{z}} \right)^{1/2} + \frac{3}{2a} \xi_e^{1/2} S^{1/2} \dot{z}^{3/2} + \frac{S''}{S'} = \mu_b \quad (5.38)$$

$$\frac{1}{2} \left( \frac{a}{\xi_e} \right)^{3/2} \left( \frac{a^3 S}{\dot{z}} \right)^{3/2} - \frac{3}{2a} \xi_e^{1/2} S^{3/2} \dot{z}^{1/2} = \Pi_b \quad (5.39)$$

Ces équations sont formellement identiques à celles trouvées dans le cas de polymères neutres, la seule modification étant que la structure à petites échelles introduit des lois d'échelle différentes.

Dans l'équation (5.38),  $\mu_b$  est le potentiel chimique des monomères dans la solution et s'écrit

$$\mu_b \cong \frac{1}{g_b} \cong \frac{a^{3/2} \Phi_b^{1/2}}{\xi_e^{3/2}} \quad (5.40)$$

tandis que la pression osmotique des monomères de la solution [équation (5.39)] varie comme  $\Pi_b \sim 1/\xi_b^3$ .

## 5.4 Structure de la couche adsorbée

Nous utilisons maintenant ces différentes théories pour décrire l'adsorption d'une couche de polyélectrolytes sur une surface chargée à partir d'une solution semi-diluée. Nous distinguons trois régions principales dans la couche adsorbée, qui sont représentées sur la Figure 5.4 : la région de compensation (1), située tout près de la surface solide, la région intermédiaire (2), et la région externe (3) en contact avec la solution de chaînes libres. Nous les décrivons de façon détaillée.

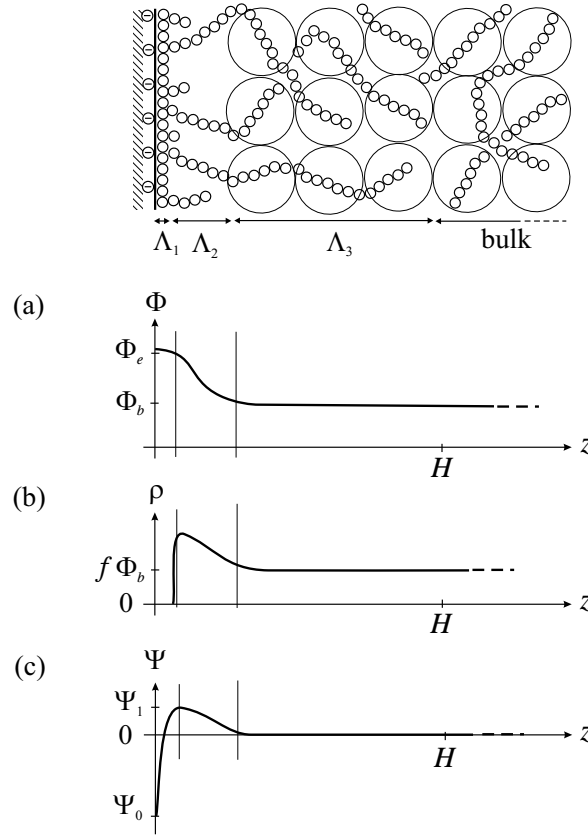


FIG. 5.4 – Représentation des trois régions de compensation, intermédiaire et externe (seuls les blobs sont dessinés). (a) fraction volumique en monomères, (b) fraction volumique en contre-ions, (c) potentiel électrostatique.

#### 5.4.1 Région de compensation (1)

Très près de la surface, les monomères adsorbés écrantent la charge du substrat. Nous définissons la région de compensation (1) comme étant la région pour laquelle les polyélectrolytes compensent exactement la charge surfacique. Ainsi, la quantité de monomères adsorbés par unité de surface s'écrit dans cette région

$$\Gamma_1 \cong \frac{\sigma}{a^2 f} \quad (5.41)$$

et le champ électrostatique est négatif :  $\frac{d\Psi}{dz} \geq 0$ . A la frontière de la région (1), il s'annule :  $\frac{d\Psi}{dz} = 0$ . Nous pouvons donc supposer que les contre-ions, chargés négativement, ne sont

#### 5.4. Structure de la couche adsorbée

pas présents et  $\rho^- \cong 0$  en première approximation.

On trouve assez naturellement une valeur critique de  $\sigma$  telle qu'une seule couche de blobs de taille  $\xi_e$  recouvre le substrat et compense complètement la charge surfacique (Figure 5.5). Chaque blob,  $\xi_e$  contient une charge  $fg_e$  et couvre une surface  $\xi_e^2$ . On a donc

$$\sigma_c \cong \frac{a^2 fg_e}{\xi_e^2} \cong f \quad (5.42)$$

L'énergie électrostatique d'un blob interagissant avec la surface est alors

$$W_{el} \simeq k_B T \frac{f \ell_B g_e \sigma \xi_e^2}{\xi_e} \simeq k_B T \frac{\sigma}{f} \quad (5.43)$$

et est de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique pour  $\sigma \cong \sigma_c$ . Ceci suggère que le blob électrostatique n'est pas déformé par l'attraction électrostatique de la surface pour des densités surfaciques de l'ordre de  $\sigma_c$ . On peut donc distinguer deux régimes : le régime d'adsorption modérée,  $\sigma \approx \sigma_c$ , et celui d'adsorption forte  $\sigma \gg \sigma_c$ .

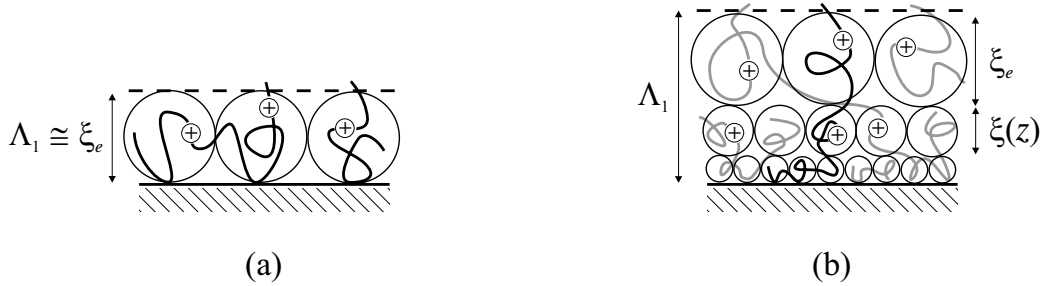


FIG. 5.5 – Représentation à l'aide de blobs de la région (1) de la couche adsorbée lorsque (a)  $\sigma \approx \sigma_c$  et (b)  $\sigma \gg \sigma_c$ .

Traisons tout d'abord le cas  $\sigma \approx \sigma_c$ . La région (1) est alors constituée d'une seule couche de blobs électrostatiques et son épaisseur est

$$\Lambda_1 \cong \xi_e \quad (5.44)$$

De même, nous pouvons estimer le nombre de monomères par pseudo-boucles participant à cette région de compensation. Chaque blob électrostatique constitue le début d'une pseudo-boucle et nous trouvons

$$n_1 \cong g_e \quad (5.45)$$

## Chapitre 5. Adsorption de polyélectrolytes

---

La densité locale de greffage à la frontière de la région (1) est égale à

$$S(n_1) \cong \frac{1}{\xi_e^2} \quad (5.46)$$

Lorsque  $\sigma \gg \sigma_c$ , la concentration en monomères adsorbés augmente et la fraction volumique à la surface,  $\Phi_0$ , devient supérieur à  $\Phi_e$ . Comment se transforme alors la région (1) ? Quels sont les paramètres qui influent sur la structure de cette région ?

Nous développons ici une approche qui conduit aux résultats trouvés par Dobrynin *et al.* [65] dans le cas de l'adsorption à partir d'une solution diluée, qui ont utilisé l'éq. (5.16). D'après la partie précédente, nous pouvons considérer l'équation (5.31). Comme dans cette région, la force électrostatique est dirigée vers la surface, elle ne peut être compensée, d'après l'équation (5.33), que par la pression osmotique, l'élasticité des pseudo-boucles étant négligeable. L'équation (5.33) s'intègre alors en utilisant la relation (3.2) et conduit à la relation entre la fraction volumique en monomères et  $\Psi$  :

$$\Phi(z) = \sqrt{\mu^* - f\Psi(z)} \quad (5.47)$$

où  $\mu^*$  est une constante que nous admettons proportionnelle à  $g_e^{-1}$ . L'équation de Poisson (5.17) s'intègre comme

$$\left(\frac{d\Psi}{dz}\right)^2(z) = \left(\frac{4\pi\ell_B}{a}\sigma\right)^2 - \frac{16\pi\ell_B}{3a^2}f \left[(\mu^* - f\Psi_0)^{3/2} - (\mu^* - f\Psi(z))^{3/2}\right] \quad (5.48)$$

où l'on a utilisé la condition de bord (5.24) et noté  $\Psi(0) = \Psi_0$ . En intégrant une nouvelle fois, la fraction volumique est donnée de façon implicite par

$$\int_{\frac{\Phi^2(z)}{\Phi_0^2}}^1 \frac{dx}{4\sqrt{u^2 - 1 + x^{3/2}}} = \frac{z}{D} \quad (5.49)$$

où

$$u^2 = \frac{3\pi\ell_B\sigma^2}{\Phi_0^3} \quad \text{et} \quad D = \frac{\Phi_0^2}{\pi f\ell_B\sigma}u \quad (5.50)$$

Comme  $\Lambda_1$  est défini par  $\frac{d\Psi}{dz}(\Lambda_1) = 0$ , l'éq. (5.48) permet de réécrire  $u^2 = 1 - [\Phi(\Lambda_1)/\Phi_0]^3$ . Ainsi, *via* l'équation (5.49), la longueur  $\Lambda_1$  s'exprime en fonction du rapport  $\Phi(\Lambda_1)/\Phi_0$ . Dans la limite  $\Phi(\Lambda_1) \ll \Phi_0$ ,  $\Lambda_1$  et la fraction volumique s'écrivent au 1<sup>er</sup> ordre ( $u^2 = 1$ )

$$\Lambda_1 \simeq D \simeq \frac{1}{f} \left(\frac{9\sigma}{\pi\ell_B}\right)^{1/3} \simeq \xi_e \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^{1/3} \quad (5.51)$$

$$\Phi(z) \cong (3\pi\ell_B\sigma^2)^{1/3} \left(1 - \frac{z}{\Lambda_1}\right)^2 \quad (5.52)$$

#### 5.4. Structure de la couche adsorbée

Ainsi, comme  $\sigma/\sigma_c \gg 1$ ,  $\Lambda_1(\sigma) > \xi_e$  et la région (1) se dilate lorsque  $\sigma$  augmente (cf. Figure 5.5). Notons que l'obtention de la structure à l'ordre suivant en  $\Phi(\Lambda_1)/\Phi_0$  nécessite de prendre en compte l'élasticité dans (5.33).

La structure de la région (1) s'obtient en insérant l'éq. (5.47) dans l'équation de structure (5.32) qui s'approxime en

$$\left(\frac{\dot{z}}{a}\right)^2 + \frac{S''}{S'} \simeq \mu - \mu^* \sim \frac{1}{g_e} \quad (5.53)$$

En tenant compte de (5.52), la solution de cette équation est

$$z(n) \cong \frac{\xi_e}{g_e} n \quad (5.54)$$

$$S(n) \cong (\ell_B f \sigma)^{2/3} \left[ 1 - \left(\frac{f}{\sigma}\right)^{1/3} \frac{n}{g_e} \right]^2 \quad (5.55)$$

Ainsi, l'extension des chaînes est constante près de la surface. Cette solution n'est valable que pour  $S''/S' \ll g_e^{-1}$ , soit  $z \ll \Lambda_1 - \xi_e$ . En effet, l'approximation consistant à négliger l'élasticité des boucles conduisant à (5.47) n'est plus justifiée lorsque  $\Phi(z) \cong \Phi_e$ , valeur pour laquelle la contribution élastique et la contribution osmotique sont du même ordre de grandeur. Or, tant que  $\Phi_e \ll \Phi_0$ , c'est-à-dire  $\sigma \gg \sigma_c$ , on a  $\Lambda_1 \gg \xi_e$  et donc en  $z \simeq \Lambda_1$ ,  $\Phi(z) \cong \Phi_e$ .

Dans les deux cas extrêmes,  $\sigma \simeq \sigma_c$  et  $\sigma \gg \sigma_c$ , la fraction volumique est  $\Phi_e$  en bordure de la région (1), ce qui suggère que  $z = \Lambda_1$  est une équipotentielle. Nous ne pouvons pas encore déterminer, en revanche, ni la valeur, ni le signe de  $\Psi(\Lambda_1)$ , car l'origine des potentiels a été fixée pour  $z \rightarrow \infty$ . La région (1) et le reste de la couche semblent donc découplés du point de vue électrostatique et la zone de compensation n'est pas affectée par la solution lorsque  $\Phi_b < \Phi_e$ . Un observateur situé derrière la région (1) ne peut donc pas différencier les deux situations extrêmes  $\sigma \approx \sigma_c$  et  $\sigma \gg \sigma_c$ . En particulier, les caractéristiques de la région (1) sont indépendantes de  $\Phi_b$ .

C'est pourquoi, nous retrouvons pour  $\sigma \gg \sigma_c$ , dans le cas d'une solution semi-diluée, les mêmes résultats que Dobrynin *et al.* [65], trouvés pour l'adsorption de solutions diluées, même si nous n'en faisons pas le même usage comme nous le verrons dans la description de la région intermédiaire. La couche est déformée comme le montre la Figure 5.5 et,

## Chapitre 5. Adsorption de polyélectrolytes

---

d'après [65], la structure de cette région est auto-similaire. Les taille des blobs suit la loi

$$\xi(z) \simeq \frac{\xi_e}{((\sigma/f)^{1/3} - z/\xi_e)^2} \quad (5.56)$$

Notons que le résultat (5.55) se réécrit d'après (5.56) comme  $S(n) \cong \xi^{-2}(z(n))$  et les boucles forment des chaînes de blobs de taille  $\xi(z)$ . Ces blobs résultent de l'équilibre de la pression osmotique des monomères et de la force électrostatique.

Enfin, pour les  $\sigma$  intermédiaires, aucun terme n'est négligeable dans l'équation (5.33) et une résolution analytique n'est pas possible. Il n'existe pas, à notre connaissance, d'expression en lois d'échelle pour  $\Lambda_1$ . Nous pouvons cependant présumer que la région (1) se déforme progressivement lorsque  $\sigma$  augmente et que  $\Phi(\Lambda_1) \simeq \Phi_e$ .

Il est possible de remonter à  $\Psi_0$  en intégrant l'équation (5.20) :  $\Psi_0 = \Psi_1 - 4\pi\ell_B\sigma\Lambda_1 + 4\pi\ell_B f \int_0^{\Lambda_1} \int_0^z \Phi(u) du dz$ . Dans le cas de l'adsorption modérée ( $\sigma \cong \sigma_c$ ), nous trouvons :

$$\Psi_0 \cong \Psi_1 - 2\pi\ell_B \frac{fg_e}{\xi_e} \quad (5.57)$$

La différence de potentiel  $|\Psi_0 - \Psi_1|$  est, dans ce cas, égale au potentiel électrostatique crée par un blob électrostatique. Dans le cas de l'adsorption forte ( $\sigma \gg \sigma_c$ ), nous obtenons :

$$\Psi_0 - \Psi_1 \simeq -2\pi\ell_B \frac{fg_e}{\xi_e} \left( \frac{\sigma}{\sigma_c} \right)^{4/3} \quad (5.58)$$

Ainsi, l'augmentation du potentiel dans la zone de compensation est bien plus importante dans ce cas, comme attendu. La valeur de  $\Psi_1$  est déterminé dans la région suivante.

### 5.4.2 Région intermédiaire (2)

Dans cette région, l'influence électrostatique directe de la surface disparaît. La structure de la couche dans la région (2) est donc similaire à celle d'une couche de polyélectrolytes adsorbés sur une surface neutre, fictive, placée à  $z = \Lambda_1$ . Dans ce cas, la fraction volumique en monomères varie de  $\Phi_e$  en  $z = \Lambda_1$  à sa valeur dans la solution,  $\Phi_b$ . La solution étant globalement neutre, nous cherchons donc la réponse du système à la perturbation définie par  $\Phi(\Lambda_1) = \Phi_e$ .

Quels sont les nouveaux phénomènes physiques dominants, puisque l'attraction de la surface chargée est négligeable ? La force élastique exercée par les monomères domine, dans cette région, les interactions à 3 corps. Elle s'équilibre avec la pression osmotique exercée

#### 5.4. Structure de la couche adsorbée

par les contre-ions vers l'extérieur de la couche. D'après l'équation (5.22), la concentration en contre-ions en  $z = \Lambda_1$  est  $\rho^- = f\Phi_b \exp \Psi_1$  (dans la limite  $n_s \rightarrow 0$ ) où l'on note  $\Psi_1 = \Psi(\Lambda_1)$ . Or, comme le système est globalement neutre et que  $\Phi(\Lambda_1) = \Phi_e > \Phi_b$ , la conservation de la charge impose que  $\rho^-(\Lambda_1) > f\Phi(\Lambda_1) \cong f\Phi_b$ . Ainsi, le potentiel électrostatique varie de  $\Psi_1 > 0$ , estimé par la suite, à 0.

Dans le cas où  $\Phi_e - \Phi_b < \Phi_b$ , le système Poisson-Boltzmann-Edwards linéarisé, éqs. (5.27)–(5.30) est justifié. Nous cherchons donc la longueur de relaxation du profil de concentration en absence de sel ( $\kappa^2 = 0$ ). Les conditions de bord appropriées sont pour la région (2) :  $\Phi(\Lambda_1) = \Phi_e$ ,  $\Phi(\infty) = \Phi_b$  et  $d\Psi/dz(\Lambda_1) = 0$ . De plus, nous avons déjà imposé l'électroneutralité ( $d\Psi/dz(\infty) = 0$ ) et la constante du potentiel ( $\Psi(\infty) = 0$ ). La solution du système est alors

$$\varphi(z) = \sqrt{\Phi_b} + \left( \sqrt{\Phi_e} - \sqrt{\Phi_b} \right) \left[ (1-R) e^{-(z-\Lambda_1)/\ell_-} + R e^{-(z-\Lambda_1)/\ell_+} \right] \quad (5.59)$$

$$\Psi(z) = 8\pi\ell_B f \sqrt{\Phi_b} \left( \sqrt{\Phi_e} - \sqrt{\Phi_b} \right) \quad (5.60)$$

$$\times \left[ \frac{1-R}{4\pi\ell_B f \Phi_b - a^2 \lambda_-} e^{-(z-\Lambda_1)/\ell_-} + \frac{R}{4\pi\ell_B f \Phi_b - a^2 \lambda_+} e^{-(z-\Lambda_1)/\ell_+} \right]$$

$$\rho^-(z) = f\Phi_b [1 + \Psi(z)] \quad (5.61)$$

où

$$\ell_{\pm}^{-2} = \lambda_{\pm} = \frac{2\Phi_b}{a^2} (\pi\ell_B f + 6\Phi_b) [1 \pm \sqrt{\Delta}] \quad (5.62)$$

$$\Delta = 1 - \frac{12\pi\ell_B f (2\Phi_b^2 + f)}{\Phi_b (\pi\ell_B f + 6\Phi_b)^2} \quad (5.63)$$

$$R^{-1} = 1 - \sqrt{\frac{\lambda_+}{\lambda_-}} \frac{(4\pi\ell_B f \Phi_b - a^2 \lambda_-)}{(4\pi\ell_B f \Phi_b - a^2 \lambda_+)} \quad (5.64)$$

Les courbes représentant  $\delta\varphi(z)$  et  $\Psi(z)$  pour  $f = 0.1$ ,  $\Phi_b = 0.36$  et  $\ell_B = 1$  sont représentées sur la Figure 5.6. Notons que les longueurs caractéristiques de relaxation  $\ell_{\pm}$  ont été obtenues par Châtellier et Joanny [34] en résolvant le système Poisson-Boltzmann-Edwards linéarisé dans l'espace de Fourier. Cette démarche est équivalente à supposer que la surface solide induit une perturbation extérieure d'amplitude  $\sqrt{\Phi_e} - \sqrt{\Phi_b}$  qui s'estompe, à l'ordre de la réponse linéaire, sur une distance égale à la longueur caractéristique des fluctuations dans la solution. Dans la Réf. [34], l'étude de l'apparition d'oscillations amorties de la fraction volumique ( $\ell_{\pm}$  imaginaires) a également été considérée. Par souci de simplicité,



## Chapitre 5. Adsorption de polyélectrolytes

nous ne considérons ici que la situation pour laquelle  $\ell_{\pm}$  sont des nombres réels. Dans le cas général, la même discussion peut être conduite sur les parties réelles de  $\ell_{\pm}$ .

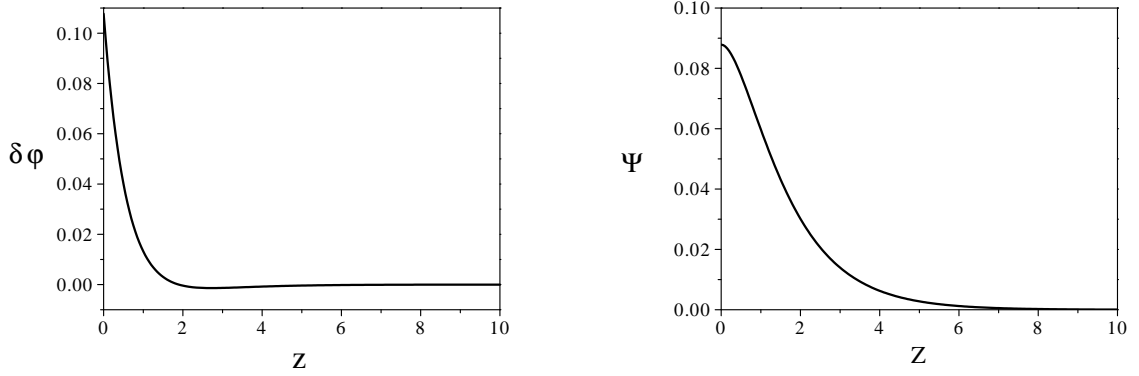


FIG. 5.6 – Variations du paramètre d'ordre,  $\delta\varphi$ , et du potentiel électrostatique,  $\Psi$ , en fonction de  $z$  pour  $\ell_B = 1$ ,  $f = 0.1$  et  $\Phi_b = 0.36$ .

La largeur  $\Lambda_2$  de la région (2) s'identifie avec la plus grande longueur de relaxation,  $\ell_-$ , soit

$$\Lambda_2 \cong \ell_- \quad (5.65)$$

Il est intéressant de comparer les longueurs caractéristiques  $\ell_{\pm}$  avec  $\xi_b$ . Pour ce faire, il est nécessaire de simplifier l'expression (5.62).

Supposons donc que la contribution des interactions à trois corps soit négligeable devant la pression exercée par les contre-ions. On néglige donc dans les équations (5.27) et (5.30) les termes en  $\Phi_b^2$  devant ceux des contre-ions en  $\ell_B f \Phi_b$ . On se place donc, sur le diagramme de stabilité établi par Châtelier et Joanny, dans la région caractérisée par des solutions de polyélectrolytes homogènes (région 1 de la Figure 1b Réf. [34]). L'action des contre-ions équivaut alors à créer une interaction à deux corps entre les monomères avec un volume exclu effectif  $v_{\text{eff}} \sim f/\Phi_b$ . On a alors  $\Delta \simeq 1$ . La longueur de relaxation  $\ell_-$  se simplifie au 1<sup>er</sup> ordre ( $6\Phi_b \ll \pi\ell_B f$  et  $2\Phi_b^2 \ll f$ ) en :

$$\ell_- \approx \frac{a}{\sqrt{12f}} \quad (5.66)$$

Dans cette limite, on a  $\ell_- \leq \xi_b$  pour  $\Phi_b \leq (f/\ell_B)^{1/3}$ , une égalité raisonnable lorsque

#### 5.4. Structure de la couche adsorbée

$\Phi_b < \Phi_e$ . Le nombre de monomères adsorbés dans cette région par unité de surface est

$$\Gamma_2 = \frac{1}{a^3} \int_{\Lambda_1}^{\Lambda_1 + \Lambda_2} \Phi(z) dz \cong (0.17\Phi_b + 0.43\Phi_e + 0.40\sqrt{\Phi_b\Phi_e}) \frac{\ell_-}{a^3} \quad (5.67)$$

L'équation (5.60) permet d'obtenir une estimation de la valeur maximale du potentiel électrostatique :

$$\Psi_1 \cong 8\pi\ell_B f \sqrt{\Phi_b} \left( \sqrt{\Phi_e} - \sqrt{\Phi_b} \right) \left[ \frac{1-R}{4\pi\ell_B f \Phi_b - a^2\lambda_-} + \frac{R}{4\pi\ell_B f \Phi_b - a^2\lambda_+} \right] \quad (5.68)$$

La fonctionnelle en lois d'échelle ne permet pas de décrire correctement la région intermédiaire. Cependant, dans la limite où la physique est dominée par les contre-ions et l'élasticité des chaînes, le système (5.32)–(5.33) se simplifie en :

$$\left( \frac{\dot{z}}{a} \right)^2 + \frac{S''}{S'} + f\Psi = \mu \quad (5.69)$$

$$2a \frac{d(S\dot{z})}{dn} - fa^3 S \frac{d\Psi}{dz} = 0 \quad (5.70)$$

Or la pression des contre-ions est reliée à  $\Psi(z)$  par (5.22), soit  $\Psi(z) = \ln[\rho^-(z)/f\Phi_b]$ . En supposant que la concentration en monomères chargés suit celle des contre-ions,  $f\Phi(z) \sim \rho^-(z)$ , l'équation de structure (5.70) s'intègre en  $\dot{z}^2 \simeq a^2 f$ . Ainsi, l'équation (5.69) devient  $S''/S' + f \simeq 0$ , soit  $S(n(z)) \sim \exp[-fn(z)] \sim \exp(-\sqrt{f}z)$  et nous retrouvons bien  $\ell_- \simeq 1/\sqrt{f}$ . *A posteriori*, on vérifie que le potentiel chimique,  $\mu$ , est bien négligeable ( $\Phi_b^2 \ll f$ ).

La densité de greffage locale varie de  $S(n_1) \cong \frac{1}{\xi_e^2}$  à  $S(n_2) \cong \frac{1}{\xi_b^2}$ . Une estimation très grossière de  $n_2$  s'obtient en supposant que, dans le régime intermédiaire, les pseudo-boucles forment des chaînes linéaires de blobs de taille  $\xi_e$  :

$$n_2 \cong n_1 + g_e \frac{\Lambda_2}{\xi_e} \sim g_b \quad (5.71)$$

##### 5.4.3 Région externe (3)

Dans cette région ( $z > \Lambda_1 + \Lambda_2$ ), le potentiel électrostatique est nul aux échelles supérieures à  $\xi_b$ . La fraction volumique en monomères et celle en contre-ions sont égales à leurs valeurs respectives dans la solution, soit  $\Phi_b$  et  $f\Phi_b$ . Pourtant, sur une certaine distance,  $\Lambda_3$ , les boucles et queues appartiennent aux chaînes en contact direct avec le substrat et la couche a une structure différente de celle de la solution (Figure 5.4). Les interactions électrostatiques étant écrantées pour des distances supérieures à la taille de la maille, nous

## Chapitre 5. Adsorption de polyélectrolytes

décrivons cette région par analogie avec les couches de polymères neutres (chapitre 4) et l'approche adéquate est celle développée dans la partie 5.3.2. Comme dans le chapitre 4, nous supposons que les chaînes libres ne pénètrent pas dans la couche.

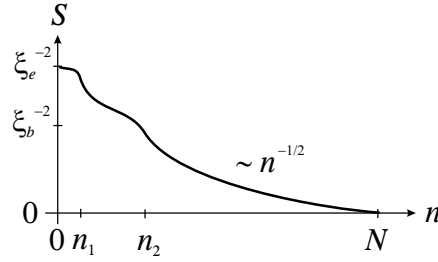


FIG. 5.7 – Allure de la densité de greffage locale dans la couche adsorbée.

A l'équilibre, la pression osmotique exercée par la solution,  $\Pi_b$ , à l'extrémité de la couche ( $z = H$ ) est compensée par la pression osmotique dans la couche. Nous négligeons donc la contribution élastique dans l'équation (5.39), ce qui conduit à

$$\frac{S}{\bar{z}} \cong \Phi_b \quad (5.72)$$

et donc  $\Phi(z) \cong \Phi_b$ . L'équation d'équilibre chimique (5.38) se simplifie alors en

$$\frac{\xi_e^{1/2}}{\Phi_b^{3/2}} S^2 + \frac{S''}{S'} \cong 0 \quad (5.73)$$

qui admet une solution en loi de puissance dans la limite  $N \rightarrow \infty$  (Figure 5.7)

$$S(n) \cong \frac{\Phi_b^{3/4}}{a^2 (\xi_e/a)^{1/4} n^{1/2}} \quad (5.74)$$

Notons que nous retrouvons  $S(n_2 \cong g_b) \cong 1/\xi_b^2$ . La résolution des équations (5.72) et (5.74) pour  $z$ , avec la condition de bord  $z(n_2) \cong \Lambda_1 + \Lambda_2$ , conduit à des polyélectrolytes adsorbés qui suivent une marche au hasard à grande échelle :

$$z(n) \cong \Lambda_1 + \Lambda_2 + a \frac{n^{1/2}}{(\xi_e/a)^{1/4} \Phi_b^{1/4}} \quad (5.75)$$

La taille de la région (3) est déterminée par  $H = z(N)$ , et

$$\Lambda_3 \cong a \frac{N^{1/2}}{(\xi_e/a)^{1/4} \Phi_b^{1/4}} \quad (5.76)$$

Le nombre de monomères adsorbés dans cette région est

$$\Gamma_3 \cong \int_{n_2}^N S(n)dn \cong \frac{\Phi_b^{3/4} N^{1/2}}{a^2(\xi_e/a)^{1/4}} \quad (5.77)$$

## 5.5 Discussion

La structure de la couche adsorbée obtenue sépare l'influence de la charge du substrat,  $\sigma$ , qui intervient uniquement dans les caractéristiques de la région de compensation, et l'influence de la solution qui agit uniquement sur la zone externe (3). La région (2) apparaît en quelque sorte comme une zone «tampon». Nous décrivons brièvement l'influence de  $\Phi_b$  et  $\sigma$  sur les caractéristiques de la couche puis discutons de la possibilité d'inversion de charge pour les couches formées de très longs polymères chargés.

### 5.5.1 Influence de $\sigma$ et $\Phi_b$

Lorsque la fraction volumique en monomères augmente dans la solution (avec  $\Phi_b^* < \Phi_b < \Phi_e$ ), la région externe (3) s'accroît aux dépens de la région intermédiaire (Figure 5.8). La raison physique est la suivante : la pression osmotique des contre-ions, force dominante dans la région (2), est plus importante en  $z = \Lambda_1$  qu'en  $z = \Lambda_2$ . Une augmentation de la pression osmotique des contre-ions exercée par la solution affecte la structure de la région (2) plutôt que celle de la région de compensation, «protégée» par une pression osmotique importante. Bien entendu, lorsque  $\Phi_b$  atteint la valeur  $\Phi_e$ , la région intermédiaire disparaît et notre approche n'est plus valable. Ce régime ( $\Phi_b > \Phi_e$ ) peut, en revanche, être étudié, probablement numériquement, en utilisant la théorie de Poisson-Boltzmann-Edwards.

Lorsque la densité surfacique de charges,  $\sigma$ , augmente à partir de la valeur  $\sigma_c$ , nous avons vu que de plus en plus de monomères sont nécessaires dans la région (1) pour compenser la charge négative du substrat et donc  $\Gamma_1$  augmente. De même, la valeur de  $|\Psi_0|$  est bien plus grande et la structure de la couche est affectée, comme le montre la Figure 5.8. La couche s'étend ( $\Lambda_1$  et  $n_1$  augmente). Cependant, pour de très longues chaînes,  $N \gg n_2$ , l'influence de  $\sigma$  sur la région externe (3) reste négligeable.

Remarquons que notre description des régions de compensation et intermédiaires ressemble mais n'est pas identique à celle proposée par Dobrynin *et al.* [65] pour les couches

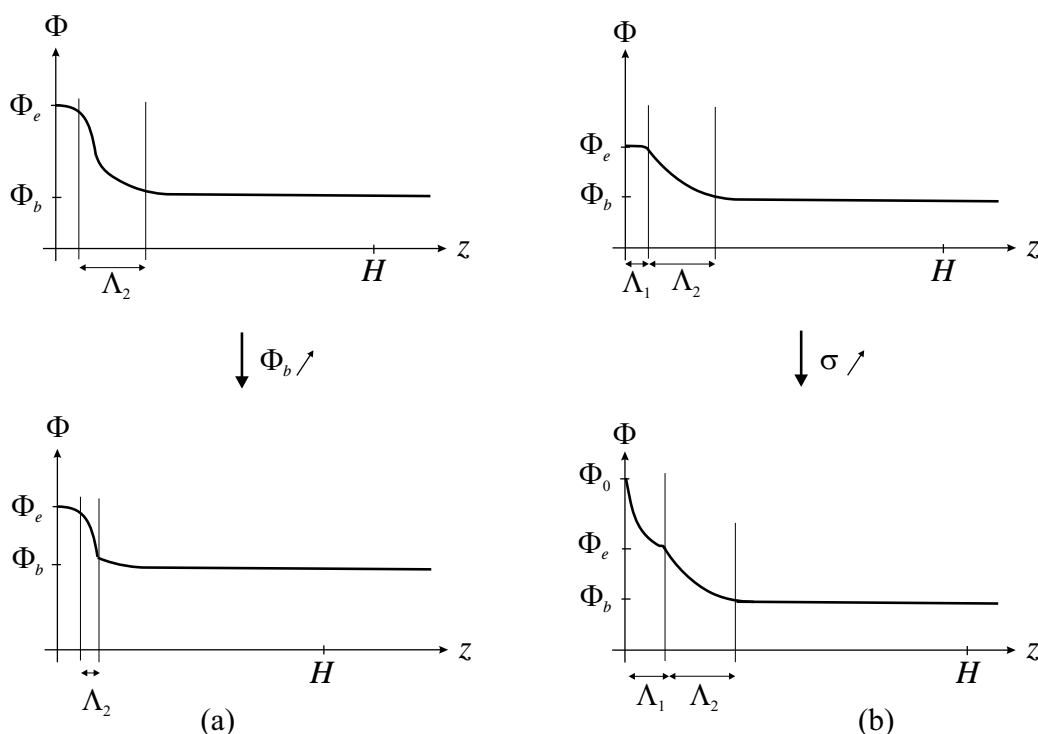


FIG. 5.8 – Allure du profil de fraction volumique en monomères lorsque (a)  $\Phi_b$  et (b)  $\sigma$  varient.

adsorbées à partir d'une solution diluée. Nous conservons essentiellement le profil parabolique de  $\Phi$  près du substrat dans le cas de l'adsorption forte, jusqu'à ce qu'on atteigne la valeur  $\Phi_e$  (où négliger l'élasticité n'est plus justifié). Puis, nous utilisons les équations de champ moyen pour décrire l'interaction entre l'élasticité des chaînes et l'électrostatique afin d'obtenir le profil de relaxation de  $\Phi$  en dessous de  $\Phi_e$ . En revanche, dans la Réf. [65], la région où  $\Phi < \Phi_e$  est décrite en termes de blobs électrostatiques. Plus formellement, nous tirons avantage du fait que  $\Phi$  relaxe vers une valeur finie,  $\Phi_b$ , pour déterminer le profil dans cette région. Comme, dans le cas d'une solution diluée,  $\Phi$  tend vers 0, ce calcul linéarisé est impossible. Cette différence est essentielle puisque la relaxation de  $\Phi$  conduit aux variations du profil électrostatique. Notre approche permet donc, en particulier, une description analytique à la fois cohérente et surtout complète des variations du potentiel électrostatique,  $V$ .

### 5.5.2 Inversion de charge pour les longues chaînes

La charge totale portée par la surface décorée s'écrit au final, par unité de surface,

$$\begin{aligned}\frac{e\Delta\sigma}{a^2} &= ef(\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3) - \frac{e\sigma}{a^2} \\ &\cong ef\Gamma_2(\Phi_e, \Phi_b) + \frac{e\ell_B^{1/12}}{a^2} f^{7/6} \Phi_b^{3/4} N^{1/2}\end{aligned}\quad (5.78)$$

Notre évaluation de la quantité de monomères contenue dans la région (2), équation (5.67), souffre clairement de plusieurs faiblesses. D'une part, elle est faite dans l'approximation de champ moyen, extrapolée aux fractions volumiques  $\Phi < \Phi_e$ , domaine pour lequel elle n'est pas strictement valable. D'autre part, nous l'avons dérivée à partir du système de Poisson-Boltzmann-Edwards linéarisé, en supposant que  $\Phi_e - \Phi_b \leq \Phi_b$ . Ainsi, ce résultat n'est pas juste pour les faibles concentrations dans la solution. Cependant, tant que  $\Phi_b^* \ll \Phi_b \ll \Phi_e$ ,  $\Gamma_2$  ne dépend que de  $\ell_B$ ,  $f$  et  $\Phi_b$ .

Pour de très longues chaînes,  $N \gg n_2$ , la charge  $\Delta\sigma$  varie comme  $N^{1/2}$ . Ce résultat est une conséquence directe du comportement Brownien des chaînes dans la région (3) et est donc très robuste vis à vis d'une quelconque amélioration dans la description de la région (2). Ainsi, nous montrons que l'adsorption de polyélectrolytes à partir d'une solution semi-diluée conduit à une inversion de charge, voire une super-compensation, dès que les chaînes sont suffisamment longues, soit pour

$$N \geq \frac{(\sigma/f - a^2\Gamma_2)^2}{(\ell_B f^2)^{1/6} \Phi_b^{3/2}} \quad (5.79)$$

Dans le cas d'un bon solvant, seule la statistique de la chaîne à l'intérieur du blob électrostatique change, ce qui modifie les exposants des facteurs  $(\ell_B f^2)$ . On montre facilement que, dans la région (3), on a

$$\Lambda_3 \cong a\Phi_b^{-1/4}(\ell_B f^2)^{1/14} N^{1/2} \quad (5.80)$$

$$\Gamma_3 \cong a^{-2}\Phi_b^{3/4}(\ell_B f^2)^{1/14} N^{1/2} \quad (5.81)$$

## 5.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons apporté trois résultats originaux dans le domaine des polyélectrolytes aux interfaces.

## Chapitre 5. Adsorption de polyélectrolytes

---

Une nouvelle approche utilisant la fonctionnelle en lois d'échelle est introduite pour décrire les couches de polyélectrolytes. Même si son domaine d'application est plus restreint que pour les polymères neutres, puisqu'elle ne convient pas pour décrire des situations où  $\sigma < f$ , elle s'avère essentielle dans la description de la couche externe. Dans l'appendice C, nous avons montré que cette approche permettait de retrouver l'essentiel des résultats concernant les brosses de polyélectrolytes. De plus, nous avons montré sa pertinence et son utilité dans le cas de l'adsorption homogène. Lorsque les polyélectrolytes sont dans un bon solvant, situation où la théorie classique de type champ moyen est plus délicate à utiliser et sa pertinence est moindre, cette approche peut être généralisée et apporter de nouveaux résultats.

Nous proposons la première description analytique complète d'une couche de polyélectrolytes adsorbés à partir d'une solution semi-diluée. Cette couche comporte une région externe caractérisée par un profil de concentration plat et formée de grandes boucles appartenant aux chaînes adsorbées. La comparaison avec les résultats en champ moyen de Borukhov *et al.* [24] est difficile puisque les calculs numériques sont effectués à potentiel électrostatique surfacique constant. On peut cependant noter que nous obtenons la même allure pour le potentiel électrostatique,  $\Psi(z)$ . Le maximum observé pour  $\Psi(z)$  dans les deux approches indique qu'il y a sur-compensation. Ils démontrent donc numériquement l'existence d'une sur-compensation. Cependant, ils ne peuvent pas le quantifier avec des lois d'échelle, puisqu'ils trouvent  $\sigma/a^2 \sim f\Gamma_2$ , résultat qui dépend donc fortement des préfacteurs numériques. Cette approche en champ moyen ne considère pas la région (3), qui pourtant est essentielle, selon nous, dans la compréhension de l'inversion de charge.

Enfin, nous montrons que non seulement la solution semi-diluée induit une sur-compensation de la charge du substrat ( $\Delta\sigma > 0$ ), mais en plus, pour des polyélectrolytes suffisamment longs [équation (5.79)], il y a super-compensation ( $\Delta\sigma \geq |\sigma|$ ). En effet, la charge de la surface décorée ainsi calculée varie comme  $N^{1/2}$  pour les très longues chaînes. L'étude de la structure de la couche adsorbée s'avère donc essentielle pour la compréhension des mécanismes physiques conduisant à cette inversion de charge. Celle-ci est due à la présence de grandes boucles et queues qui forment la région externe de la couche. Une manière de tester expérimentalement le résultat (5.78) serait de pratiquer une étude systématique de la quantité de monomères attachés à la surface,  $\Gamma$ , en fonction de  $N$ .

Nous n'avons pas considéré le cas d'une force ionique importante. Les interactions élec-

trostatiques sont alors écrantées pour des distances supérieures à la longueur de Debye,  $\kappa^{-1}$ . Elles conduisent à une interaction de volume exclu effective de paramètre,  $v_{el} = \frac{f^2}{2n_s}$  [92]. Loin de la surface, les polyélectrolytes se comportent comme des polymères neutres en bon solvant. Dans le cadre d'une étude en champ moyen, la charge portée par la couche est alors très sensible au rapport  $v/v_{el}$  et dépend de la qualité du solvant. Pour des faibles valeurs de  $v$  (solvant  $\Theta$ ), il y a sur-compensation voire inversion de charge dans des cas très précis [124]. Dans ces situations étudiées en champ moyen, la structure de la région située près de la surface chargée se trouve grandement modifiée par rapport à la situation en l'absence de sel, mais la structure de la couche dans la région où  $\Phi = \Phi_b$  n'a pas été considérée. Or, là encore, celle-ci est constituée de boucles de polymères qui avancent dans la solution. Nous pouvons alors extrapoler notre approche à la structure des polymères dans cette région, qui s'obtient par analogie avec les couches de polymères neutres (chapitre 4) en introduisant le paramètre de volume exclu effectif  $v + v_{el}$ . D'après l'annexe B, on trouve  $\Gamma_3 \sim \Phi_b^{7/8} \left(v + \frac{f^2}{2n_s}\right)^{1/8} N^{1/2}$ . Ainsi, la charge de cette région reste très importante et dépend faiblement de la concentration en sel,  $n_s$ . Dans ce cas, l'inversion de charge n'est pas reliée à la valeur du rapport  $v/v_{el}$ .

A propos de la réalisation des multi-couches, il faut souligner que la couche adsorbée est globalement neutre ( $d\Psi/dz(H) \cong 0$ ), car les contre-ions qui pénètrent dans la couche compensent la charge de la surface décorée. Ce n'est donc pas la charge apparente qui importe mais bien la quantité de contre-ions libres qu'elle peut relarguer lors de l'adsorption de polyélectrolytes de signe opposé. Cet aspect est probablement central dans l'interprétation du processus de Decher, puisque le moteur de l'adsorption est bien l'échange des contre-ions qui lui-même dépend de la quantité d'ions *potentiellement* libres dans la couche. Lorsque la solution semi-diluée est rinçée, ces ions libres sont éliminés et la charge de la surface décorée est donnée par l'équation (5.78). Nous n'avons pas pris en compte les probables réarrangements au sein de la couche qui s'effectuent en pratique, notamment lorsque le processus de rinçage est assez long.

Enfin, il n'est pas certain que ce modèle s'applique directement au cas de l'adsorption des couches suivantes, car l'état initial du substrat est différent. En particulier, l'interface devient alors très rugueuse et une interdigitation entre les polyélectrolytes des couches successives a été observée *in situ* [103], ce qui conduit à une structure globalement neutre. Sur le plan théorique, ce phénomène a été étudié par Castelnovo et Joanny dans le cas



## Chapitre 5. Adsorption de polyélectrolytes

---

d'une forte concentration de sel [32] : les polyanions et les polycations de deux couches adjacentes forment un complexe neutre, si bien que seule la dernière couche porte une charge. Ils suggèrent alors que l'adsorption de la couche suivante est due aux longues boucles qui créent l'inversion de charge. Dans le cas d'une faible force ionique, il n'existe pas, à notre connaissance, de modèle expliquant cette interdigitation.

## Chapitre 6

# Brosses de polymères concaves

### 6.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons considéré l'adsorption de polymères, neutres ou chargés, sur une surface plane. Il s'agissait soit de la surface libre d'un liquide polymère (chapitre 4), soit d'un substrat solide chargé (chapitre 5). Un aspect intéressant, que nous n'avons pas encore considéré, est la géométrie de l'interface. Nous attendons que, très généralement, celle-ci perturbe l'organisation des polymères au sein des couches adsorbées. En effet, une interface courbe induit une modification du volume accessible dans la couche donc une augmentation (respectivement diminution) des interactions de volume exclu lorsque ce volume diminue (resp. augmente). Nous remarquons là que **le signe de la courbure de l'interface** conduit à des comportements bien différents. De plus, la modification engendrée par la courbure (notée  $1/R$ ) est d'autant plus importante qu'elle augmente. Une réorganisation significative apparaît dès que  $H \cong R$  (où  $H$  est l'épaisseur de la couche à l'équilibre).

Lorsque l'interface est **convexe** (courbure positive), le volume accessible aux chaînes est plus grand que dans le cas plan et l'énergie de la couche de polymères s'en trouve diminuée. Le modèle en lois d'échelle de Daoud et Cotton pour les brosses de polymères [36], décrit dans le chapitre 2, formalise cette idée. Le cas de l'adsorption sur une particule colloïdale a été étudié par Aubouy et Raphaël [12]. Il s'agit d'une généralisation de l'approche AGR au cas des surfaces convexes à partir du modèle Daoud-Cotton. Deux régimes sont prédits, le premier, très près de la surface, est très similaire au cas plan, le second, atteint pour

## Chapitre 6. Brosses de polymères concaves

---

des distances de l'ordre du rayon du grain, est constitué de boucles qui ne se recouvrent pas (régime «champignon»). Ainsi nous constatons que la convexité de l'interface altère de façon prononcée la structure des couches, greffées ou adsorbées, dont l'épaisseur est de l'ordre de la taille du rayon de courbure.

Le cas d'une interface **concave** (courbure négative) a été peu exploré théoriquement. Pourtant, dans de nombreuses situations, des chaînes polymères sont «attachées» à des interfaces concaves. Ainsi, les copolymères diblock forment des micelles sphériques ou cylindriques dans des solvants sélectifs [6]. Or, le cœur de ces structures est formé de segments de chaînes ségrégués dont la situation est analogue à celle de chaînes greffées sur une surface concave. Les greffages de polymères sur des membranes biologiques flexibles [158] ou sur des surfaces hétérogènes [151] sont également des situations expérimentales conduisant à la formation de brosses attachées sur des surfaces concaves. Des situations d'adsorption réversible sur une surface concave peuvent se présenter également, par exemple dans des émulsions d'huile dans l'eau, les gouttes d'huile emprisonnant des chaînes polymères (Figure 6.1) ou lorsque des chaînes sont adsorbées sur une surface rugueuse contenant des «trous».

Dans ce chapitre, nous étudions les brosses de polymères greffées sur une surface concave, matérialisée par l'intérieur d'une sphère de rayon  $R$ . En utilisant la théorie classique adaptée à cette géométrie, nous montrons que la structure de la brosse est décrite par un profil de concentration parabolique, celle-ci diminuant lorsqu'on s'éloigne de l'interface. Nous montrons que la structure ne peut pas être décrite par un modèle Daoud-Cotton inversé. En particulier, une description en lois d'échelle pour les faibles courbures ( $R > H_{\text{plan}}$  où  $H_{\text{plan}}$  est l'épaisseur de la brosse plane pour la même densité de greffage) ne peut pas tenir compte de la décroissance de la fraction volumique lorsqu'on s'éloigne de la surface. Le seul modèle en lois d'échelle adapté est celui d'Alexander et de Gennes pour les brosses planes. Malheureusement, plus la surface se courbe, moins ce modèle est pertinent. Pour des courbures importantes,  $R < H_{\text{plan}}$ , la brosse est comprimée et sa structure devient identique à celle d'une solution semi-diluée confinée. Une forte dissymétrie apparaît donc entre les brosses convexes et les brosses concaves. Nous distinguons ainsi différents régimes en fonction du rayon de courbure et de la densité de greffage.

A la lumière de ces résultats, peut-on décrire l'adsorption sur des surfaces concaves à l'aide de la fonctionnelle en lois d'échelle ? Celle-ci étant construite à partir de la description

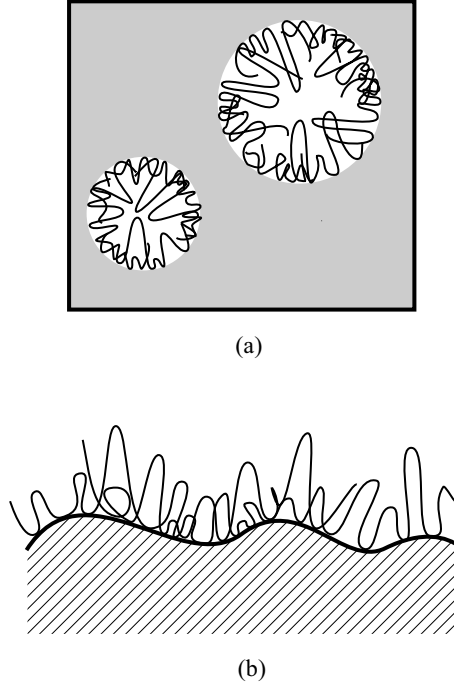


FIG. 6.1 – Deux situations présentant des couches adsorbées dans une géométrie concave : (a) gouttelettes de polymères dans un solvant sélectif; (b) adsorption sur une surface «rugueuse».

des brosses, l'étude qui suit, indépendamment de son utilité pratique, peut se voir comme un préliminaire à l'adaptation de la théorie variationnelle aux surfaces concaves. Nous n'avons pas fait cette généralisation mais nous pouvons, en revanche, déduire quelques caractéristiques. Nous attendons que, pour  $R > aN^{3/5}$  (en bon solvant), la structure de la couche soit semblable à celle d'une couche adsorbée sur une surface plane, les effets de courbure étant trop faibles pour perturber la couche. Pour  $R < aN^{3/5}$ , les chaînes sont compressées à cause de l'espace réduit. Dans ce cas, la théorie de la fonctionnelle en lois d'échelle ne s'applique pas, l'élasticité des boucles étant négligeable. La structure de la couche est alors semblable à celle d'une solution semi-diluée compressée.

Le texte qui suit est la reproduction d'un article paru dans *The European Physical Journal E* [115].

## 6.2 Article

### Inwardly curved polymer brushes : concave is not like convex

Manoel Manghi<sup>1</sup>, Miguel Aubouy<sup>1</sup>, Cyprien Gay<sup>2</sup>, Christian Ligoure<sup>2,3</sup>.

**PACS.** 36.20.Ey Conformations (statistics and dynamics). 82.35.Gh Polymers on surfaces, adhesion. 82.70.-y Disperse systems ; complex fluids.

**Abstract.** Inwardly curved polymer brushes are present in cylindrical and spherical micelles or in membranes tubes and vesicles decorated with anchored polymers, and influence their stability. We consider such polymer brushes in good solvent and show that previous works, based on a self-similar concentric structure of the brush, do not describe the most stable structure. We use scaling laws to derive very simply the leading term of the free energy in the high curvature limit, where the osmotic pressure is the relevant physical ingredient. We also derive the complete conformation at all curvatures using a self-consistent field approach. The free energy is computed therefrom using a local scaling description.

---

<sup>1</sup>Groupe Théorie, SI3M (UMR 5819, CEA-CNRS-Univ. J. Fourier), Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, CEA-Grenoble, 38054 Grenoble cedex 9, France

<sup>2</sup>Laboratoire CNRS - Elf Atochem (UMR 167), 95, rue Danton, B.P.108, 92303 Levallois-Perret cedex, France

<sup>3</sup>GDPCC 26, Université Montpellier 2, 34095 Montpellier cedex 5, France

## 1 Introduction

Various types of polymer layers have been studied in recent years. The most common situations include polymer brushes (where polymers molecules are end-tethered to a repulsive surface or interface), reversible adsorption from a dilute polymer solution, irreversible adsorption from a melt. These are important in the field of adhesion, wetting, lubrication, colloid stabilization [1, 2, 3]. Different theories have been proposed to describe the structure and the properties of the polymer coatings as a function of the mode of attachment, the quality of the solvent, etc. However, concerning the geometry of the surface which supports the layer, most of the work is concerned with flat or convex interfaces [4, 5]. This is in contrast with a number of situations where polymers chains are attached to concave surfaces. For example, diblock copolymers can form spherical micelles in a selective solvent. The core of these is made of the segregated moieties and can be pictured as a dense layer of chains “grafted” to the inner surface of a sphere. Recently, nine different phases have been found in a ternary system of poly(ethylene oxide)/poly(propylene oxide) amphiphilic block copolymer, water and oil (selective solvents). Six of these phases are made of cylindrical and spherical normal micelles (water-in-oil) or reverse micelles (oil-in-water) [6]. Lattice Monte Carlo simulations were performed to study chain conformations in spherical cavities [7]. Polymers attached to fluid membranes provide another interesting situation. Indeed, in biological systems, lipid bilayers are often decorated by a large number of macromolecules. Inspired by biological structures, simplified model systems of polymers attached to lipid bilayers have been studied experimentally [8, 9, 10, 11]. It was shown that anchoring polymers induces dramatic changes in the vesicles [8] or multilamellar membrane tubes [11] shapes. In general, the polymers will be attached to both sides, i.e. to both monolayers of the lipid or surfactant bilayer. Anchored polymers also stabilize the equilibrium formation of small unilamellar surfactant vesicles [12] over a wide range of composition and temperature range : the vesicles are spontaneously spherical and monodisperse and their radius is small (comparable to the natural size of the anchored polymers). This spontaneous tendency for bilayers to bend so to form vesicles has been explained by a coupling [13] between the curvature and the asymmetry of grafting polymers on each monolayer [14].

Polymer adsorption finds extensive applications in modifying physical and chemical properties of surfaces. In this context, experiments have highlighted the effect of surface

roughness at the size scale of the grafting polymers on the total amount of polymer adsorbed [15]. A significant enhancement of adsorption was observed when the bead to polymer radius is of order of unity, indicating that polymer brushes will prefer to adsorb on spherical or cylindrical bumps (i.e. defects of large *positive* curvature), since the deformation energy of the brush will be lowered in these geometries with respect to the flat case [16]. On the contrary, valleys, (i.e. defects with large *negative* curvature) substantially reduce the grafting. Such a reduction was understood in terms of topologically reduced steric hindrance to adsorption. Monte-Carlo computer simulations were also performed [17] to study the adsorption of triblock copolymers on rough surfaces and confirm that grafting on defects of negative curvature (concave surfaces) is not favoured because of conformational energy penalty of the anchored polymers.

Surprisingly, even if it was anticipated that in the high curvature limit, concave and convex brushes should not be described in a similar way [16], very few theoretical works have been devoted to the specific case of inwardly curved brushes up to date. To our knowledge, only a few theoretical papers have addressed this problem, two of them in the context of the study of the elastic properties of polymer-decorated membranes [18, 19], one in the context of shear swelling of polymer brushes grafted onto convex and concave surfaces [20], two in the context of microemulsion stabilization by diblock copolymers [21, 22]. E. Zhulina [23] also pointed out references [24, 25]. However, most of these authors described the chain conformation and the free energy of the brush on the concave side of the interface by using an inverted version of the classical Daoud-Cotton scaling approach [26]. In this approach, the structure of the brush is self-similar and scales linearly with the distance from the center of curvature (Figure 6.2). It correctly describes brushes anchored on the *convex* side of interfaces but not on *concave* side, because, as we will show below, this structure is not the most stable one.

The main concern of the present work is to provide a correct description of the concave brush structure. In order to clarify the situation of interest, let us briefly review the different conformation regimes (Figure 6.3), depending on the number  $f$  of polymer chains (assumed to be linear, flexible, made of identical, neutral monomers of size  $a$ ), on the number  $N$  of monomers per chain and on the radius  $R$  of the inner surface of the sphere. The number of chains per unit surface area of chains (grafting density) can be written adimensionally as  $\sigma = a^2 f / (4\pi R^2)$ . For simplicity reasons, we only treat the case of an

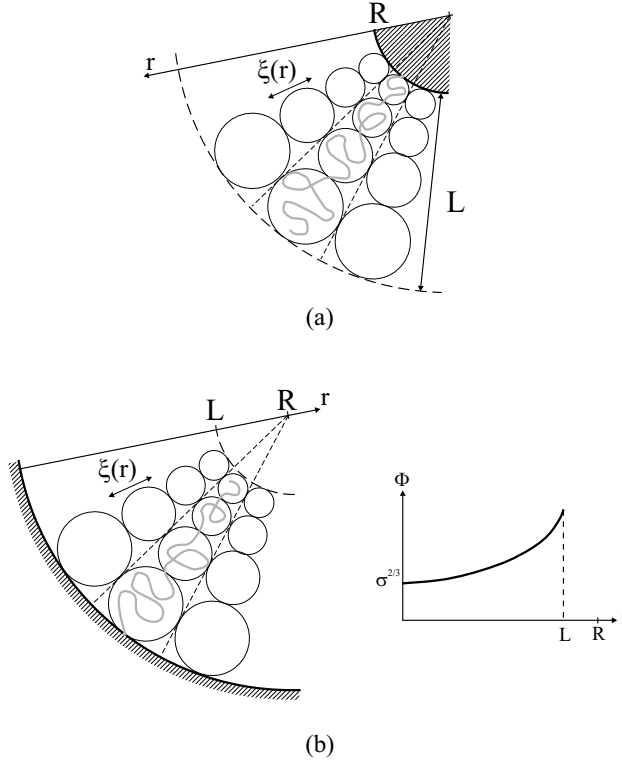


FIG. 6.2 – (a) Conformation of a convex brush in the Daoud-Cotton scaling description. The geometry ensures the equilibrium between elastic and osmotic forces. The same picture transposed to concave surfaces. (b) is used in references [18, 20, 24]. The inset shows the monomer volume fraction profile.

athermal solvent : the excluded volume parameter is  $v \cong 1$  (in units of  $a^3$ ). We assume that the chains are repelled by the interface. An important practical issue requiring attention is the case of flexible membranes with grafted polymers. From this point of view, we will now express all quantities in terms of the grafting density,  $\sigma$ , rather than in terms of the number of chains,  $f$ . It allows also an easier comparison with the limit case of a flat brush.

At large sphere radius  $R$ , if chains are grafted too far apart to interact, they form separate mushrooms (regime 1 of Figure 6.3) whose Flory radius of gyration is  $R_F = aN^{3/5}$ .



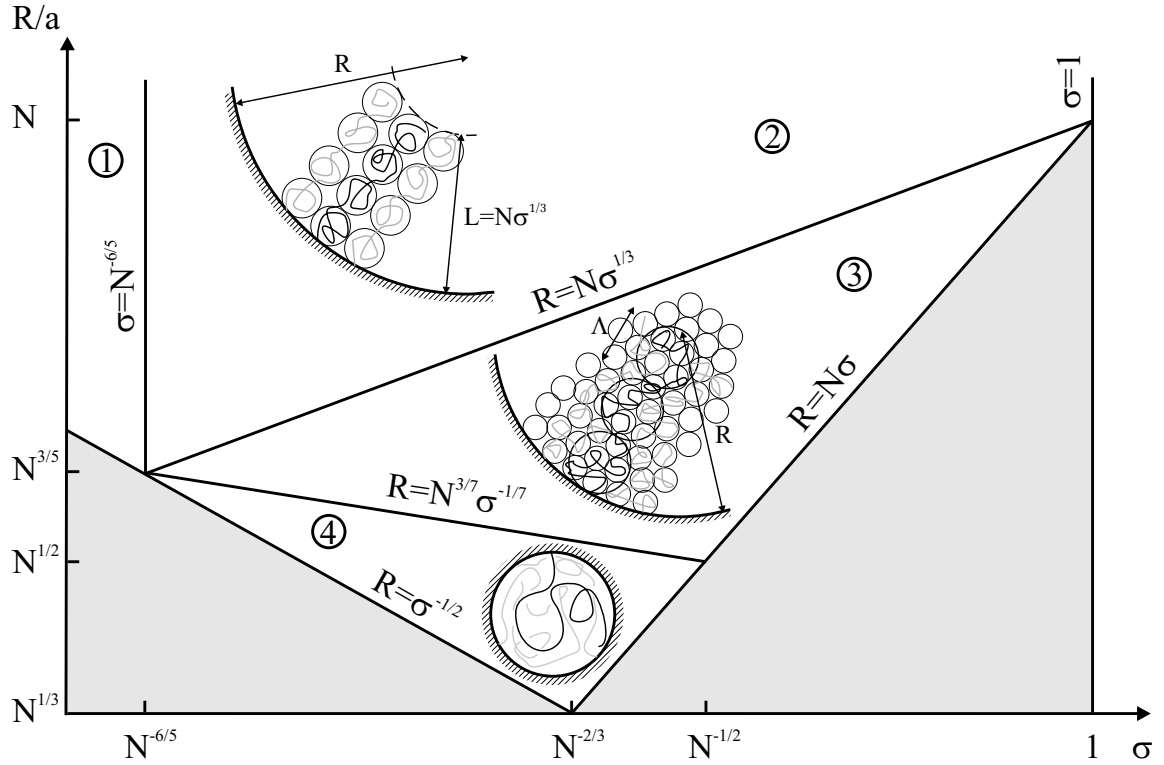


FIG. 6.3 – Various regimes for a spherical concave grafted polymer brush. The inverse of curvature is  $R$  and the grafting density  $\sigma$ . A schematic representation of the brush is shown using blobs defined in Section 3. This figure is only qualitative. (1=mushrooms, 2=weak concave brush, 3=compressed brush, 4=collapsed brush, in gray=unphysical regions)

They start to interact when  $\sigma \cong (a/R_F)^2$ , i.e., when :

$$\sigma \simeq N^{-6/5} \quad (6.1)$$

For larger values of the grafting density  $\sigma$ , chains are stretched in good solvent and form a brush whose height is essentially the same as in the planar geometry :

$$L_{\text{flat}} \cong aN\sigma^{1/3} \quad (6.2)$$

This is regime 2 of Figure 6.3. It is limited by two phenomena. First, the grafting density cannot exceed one chain per squared monomer size, for obvious steric reasons. This

condition reads :

$$\sigma \leq 1 \quad (6.3)$$

Secondly, the sphere curvature becomes important when  $R \simeq L_{\text{flat}}$ , *i.e.*, when :

$$R \simeq aN\sigma^{1/3} \quad (6.4)$$

At smaller radii, the description of the grafted chain conformation is not straightforward since both the curvature of the sphere and the interaction between neighbouring chains are important. These are regime 3 (where chains are still stretched) and regime 4 of Figure 6.3 (where chains are confined). The separation of these two regimes occurs when the radius is equal to the natural size of a chain in a semi-dilute solution (see Section 3.2), *i.e.* when

$$R \simeq a\sigma^{-1/7}N^{3/7} \quad (6.5)$$

They are limited by two conditions : one occurs when no more solvent is present :

$$R \geq aN\sigma \quad (6.6)$$

and the second one when there is only one chain in the sphere :

$$R \geq a\sigma^{-1/2} \quad (6.7)$$

In regimes 2 and 3, chains are stretched and their conformations should play an important role in the structure and the energy of brushes in these regimes. We thus briefly review two usual types of descriptions. In scaling descriptions, all chain conformations are identical and in particular, chain ends are all located at the same distance from the grafting interface. Conversely, self-consistent field (SCF) descriptions allow for a spatial distribution of chain ends. Correlatively, all chain conformations are not identical : at any given distance from the wall, chains are stretched differently according to how far from the grafting surface their free ends are located.

The common feature of both approaches is that the brush conformation results from the interplay between the two-body interactions between monomers pertaining to the brush chains (which tend to stretch the brush further out) and the elastic stretching of the brush chains (which limits the brush extension). As long as these two components are well taken into account, both types of approaches yield essentially similar conclusions.

Thus, the Daoud-Cotton description of convex brushes, although based on scaling arguments, yields correct results. Let us emphasize a few features of such a system. In reality, free chain ends can sustain no stretching, whereas the grafted ends are under tension. In the model by Daoud and Cotton, the typical blob size (see Figure 6.2) is larger at greater distances from the wall (it is proportional to the distance from the center of curvature). Thus local stretching is weaker far from the wall. This feature ensures local equilibrium of the chain strands : the gradient in concentration and thus in two-body interactions tends to push them away from the wall, whereas the gradient in degree of stretching tends to pull them back towards the wall. If we focus on the last blob, the elastic force, given by the Pincus law [27], is  $k_B T / \xi(L)$ , where  $\xi(L)$  is the size of the last blob. Since it is large, the elastic force is small and is balanced by the small concentration gradient at the edge of the brush. The success of this scaling vision is thus due to the fact that chain-ends are segregated in the last blob and they sustain almost no stretching. Hence, the basic ingredients are thus explicitly present in this scaling description.

Convexity of the interface is a key feature in this success of the Daoud-Cotton model : the planar geometry is a marginal case for the Alexander-de Gennes scaling model. It yields essentially the same results (brush extension and free energy) as the pioneering SCF description by Semenov [28] which was further developed independently by two groups [29, 30]. However, the monomer concentration profile found in the SCF theory is parabolic and vanishes at the end of the brush. This is different from the step profile of the scaling description which imposes a sharp density gradient at the edge. We might argue that this gradient balances the elastic restoring force exerted on the stretched chain and that it ensures the global equilibrium of chains. But it has been shown that this is not the most stable structure since the SCF theory yields a lower minimum free energy.

Things get worse in the case of a concave geometry. Two scaling descriptions can be found in literature : one, adapted from the model by Daoud and Cotton [18, 19, 21, 24], the other, given by Sevick [20], is based on an Alexander-de Gennes brush treated locally to account for a cylindrical geometry. The essential feature of the “inverse” Daoud-Cotton approach is that the blob size is still taken as proportional to the distance from the center of curvature : because the interface is concave, the blob size decreases as we go further away from the wall (Figure 6.2). The essential results of this model are as follows (Throughout this article, free energies  $F$  are in units of thermal energy  $k_B T$ ) :

- the thickness of the brush is  $L_{DC} \simeq R[1 - (1 - \frac{aN\sigma^{1/3}}{R})^{3/5}]$
- the free energy per chain is  $F_{DC} \simeq -N\sigma^{5/6} \frac{\ln[1 - aN\sigma^{1/3}/R]}{aN\sigma^{1/3}/R}$
- the volume fraction profile is  $\phi(r) \simeq \frac{\sigma^{2/3}}{(1-r/R)^{4/3}}$  where  $r$  is the radial distance to the spherical surface (see Figure 6.2)

Among these predictions, the last one is certainly the most surprising. It predicts that the volume fraction increases when we move off from the surface, and notably, at the edge of the brush, we find  $\phi(L) \simeq \frac{\sigma^{2/3}}{(1-aN\sigma^{1/3}/R)^{4/5}}$ . Thus forces exerted on the last blob (osmotic gradient and elastic force) are very important. Eventually, the volume fraction diverges at the center for  $R \simeq aN\sigma^{1/3}$ . Hence, even if the local stability inside the brush is fulfilled, as in the convex case, we might expect that this profile does not give the best answer.

Among the results yielded by the Sevick model, one is particularly surprising : at constant grafting density, the brush height is predicted to decrease if the interface is curved more strongly. Yet simple arguments indicate that on the contrary, the brush height should increase. Suppose for a moment that the height does not change when the curvature is changed. Curving the interface more strongly then reduces the overall volume of the brush. Two-body interactions are then more important, which tends to swell the brush. The height will therefore stabilize at a somewhat greater value.

A third approach considers the droplet curvature effect on the emulsion stabilization by diblock copolymers [22]. They study the small corrections due to curvature to the flat case in the framework of the Alexander-de Gennes model, which is valid for very weak curvatures.

To describe such concave brushes under large curvatures, one must therefore keep in mind that the curved brush is some kind of a compressed brush. Curving the interface indeed amounts to increasing the brush concentration : the corresponding compression does not originate in an interaction at the brush edge, however, but rather in some kind of lateral interactions (and the brush profile is very different from that of a compressed planar brush, as we indicate in Appendix A). In this context, one result obtained by Rabin and Alexander on compressed polymer brushes is most important [31] : they showed that, when the layer thickness is forced to be smaller than that of a free brush (which here corresponds to regimes 3 and 4), the main contribution to the free energy of a compressed brush in good solvent is the osmotic contribution. The elastic stretching energy of the chains is comparatively smaller, even though they are still strongly stretched (at least in

regime 3). As a result, in the limit of strong compressions (regimes 3 and 4,  $R \ll aN\sigma^{1/3}$ ), the osmotic pressure is the mostly contributing term and is therefore uniform over the whole brush volume. In other words, the monomer concentration is uniform over the entire brush and the brush structure is locally that of a semi-dilute solution of equal overall concentration.

The size of the semi-dilute blobs is  $\xi \simeq a\phi^{-3/4}$  (where  $\phi = 3aN\sigma/R$  is the volume fraction) and the free energy of the whole brush is therefore :

$$F_{3-4}^{\text{sph}} \simeq \frac{R^3}{\xi^3} \simeq (N\sigma)^{9/4} R^{3/4} \quad (6.8)$$

This expression for the energy is valid well inside regime 3 or in regime 4, *i.e.*, when the brush is strongly compressed ( $R \ll L_{\text{flat}}$ ).

Our aim is to give a correct description of the chain structure and free energy in regimes 2 and 3. The present work is organized as follows.

We present in Section 2 a SCF approach for such concave brushes valid for a near-theta solvent and an alternative convolution method is outlined in Appendix A. The purpose of Section 3 is to give a scaling picture of concave brushes by refining SCF results taking into account correlations between monomers. A discussion of lateral fluctuations of grafted chains is given in Appendix B, where it is shown that they do not alter significantly the chain free energy and thus do not endanger the SCF approach. In Appendix C, we give the results obtained in the cylindrical geometry through a scaling approach.

## 2 Self-consistent mean field description.

In regimes 2 and 3, the polymer chains are strongly stretched and it is thus possible to use the self-consistent field method [28, 29, 30]. We note  $r$  the radial distance to the spherical surface (defined by  $r = 0$ ).

The aim of this section is to determine the free energy  $F$  by solving for the monomer volume fraction  $\phi(r)$  and for the distribution  $g(r)$  of chain-end monomers self-consistently. In the classical limit of strong stretching [29], the free energy of the system is

$$F = \int_0^R g(r_0) \int_0^{r_0} \left[ \frac{3}{2a^2} e(r, r_0) + v \frac{\phi(r)}{e(r, r_0)} \right] dr dr_0 - \frac{1}{2} \int_0^R \frac{4\pi(R-r)^2 v}{a^3} \phi^2(r) dr \quad (6.9)$$

where  $g(r_0)dr_0$  is the number of chain ends in the spherical shell of radius  $R - r_0$  and width  $dr_0$  and  $e(r, r_0) = \left| \frac{dr}{dn} \right|$  is the local extension of a chain whose free end is at  $r_0$  (the variable  $n$  denotes the current monomer). The first term corresponds to a sum of single-chain free energies in the potential  $k_B T v \phi(r)$ , the second term corrects the fact that monomer-monomer interactions have been double-counted. The normalization conditions

$$\int_0^{r_0} \frac{dr}{e(r, r_0)} = N \quad (6.10)$$

$$\int_0^R 4\pi(R-r)^2 \phi(r) dr = 4\pi R^2 a N \sigma \quad (6.11)$$

fix the number of monomers in one chain and in the whole system. The mean field concentration is determined by  $\delta F / \delta \phi = 0$ , which yields

$$\phi(r) = \frac{a^3}{4\pi(R-r)^2} \int_r^R \frac{g(r_0)}{e(r, r_0)} dr_0 \quad (6.12)$$

We perform this calculation by two steps [29] : first we suppose that the brush height,  $xR$ , is fixed, and we minimize the free energy given by Eq. (6.9) with respect to changes in the field  $\phi$ . This yields a family of profiles  $\phi_{\min}$ . Then we determine this unknown parameter  $x$  (with  $0 \leq x \leq 1$ ) by minimization of  $F[\phi_{\min}, x]$  which yields the brush height,  $x^*$ , at equilibrium.

The “equal-time” property can be applied for the self-consistent field as was done previously in the case of a melt [28] if the following two assumptions hold : *a*) there is no dead zone containing no chain ends<sup>4</sup>, which can be written as  $g(r_0) \neq 0$  for  $0 < r_0/R < x$ ; and *b*) the chain ends are not under tension :  $e(r_0, r_0) = 0$ . From the equal-time argument, we know that the monomer concentration profile is parabolic and we know the form of the local extension of the chain :

$$\phi_{\min}(r) = \Phi \left[ A - B \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \Theta(r - xR) \quad (6.13)$$

$$B = \frac{\pi^2 R^3}{8\sigma N^3 a^3 v} = \frac{10}{9} \left( \frac{R}{R^*} \right)^3 \quad (6.14)$$

---

<sup>4</sup>The fact that there is no dead zone for the extremities is crucial for applying this SCF method to concave brushes. A dead zone is present for a convex geometry [28].

where

$$R^* = \left( \frac{80}{9\pi^2} \right)^{1/3} a(v\sigma)^{1/3} N \quad (6.15)$$

$$e(r, r_0) = \frac{\pi}{2N} \sqrt{r_0^2 - r^2} \quad (6.16)$$

where  $\Theta$  is a step function,  $\Phi = 3aN\sigma/R$ ,  $B$  is obtained from the equal-time argument (Eq. (6.10)) and  $A$  is related to  $x$  by (Eq. (6.11))

$$(3 - 3x + x^2)xA = 1 + \frac{10}{9} \left( \frac{R}{R^*} \right)^3 x^3 \left( 1 - \frac{3}{2}x + \frac{3}{5}x^2 \right) \quad (6.17)$$

The minimization of the free energy per chain  $\tilde{F}(x) = F[\phi_{\min}, x]/f$  with respect to changes in  $x$  under the three conditions *a)*  $0 \leq x \leq 1$ , *b)*  $\phi(x^-) \geq 0$  and *c)*  $\phi(0) = \Phi A \leq 1$  is illustrated in Figure 6.4. This gives rise to a distinction between two cases depending on whether  $R$  is smaller or larger than  $R^*$ , where  $R^*$  (see Eq. (6.15)) is the critical radius for which the sphere is entirely filled up by the brush :

- for  $R > R^*$  (regime 2), the minimum free energy  $\tilde{F}$  occurs for  $x^*$  defined as the unique solution of the equation

$$x^3 \left( \frac{4}{9}x^2 - \frac{5}{3}x + \frac{20}{9} \right) = \left( \frac{R^*}{R} \right)^3 \quad (6.18)$$

such as condition *a)* is fulfilled (Note that this condition is equivalent to the smooth vanishing of the polymer concentration at the edge of the brush [32]). It remains a central region of radius  $R(1 - x^*)$  in the center of the sphere which contains pure solvent ;

- for  $R \leq R^*$  (regime 3) the minimum of  $\tilde{F}$  occurs for  $x = 1$ , there is no empty region and the concentration at the center of the sphere is finite.

By varying  $R$  from  $\infty$  to  $aN^{1/2}$ , the limit of validity of the SCF approach, the following scenario emerges.

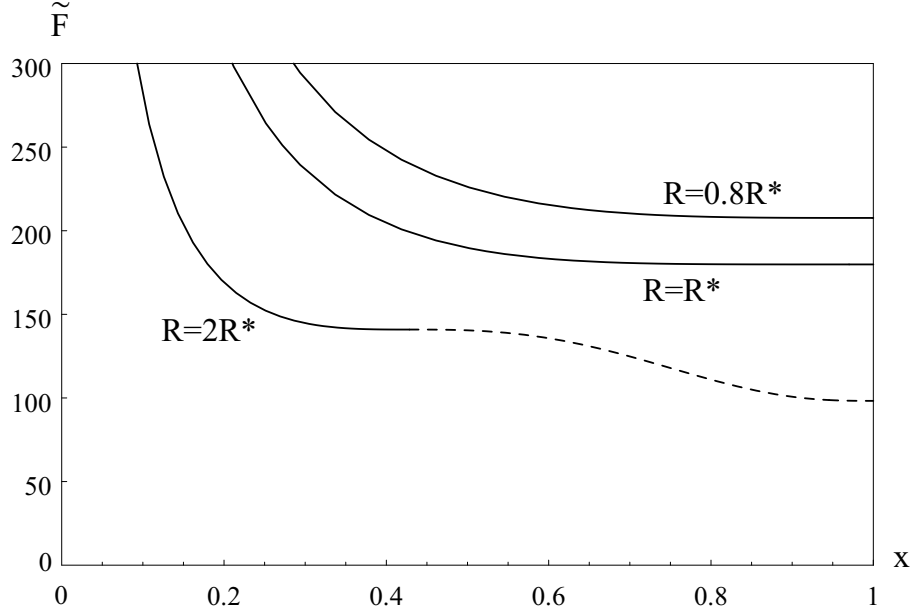


FIG. 6.4 – Variations of the free energy per chain  $\tilde{F}(x)$  for three different values of  $R/R^*$  for  $N = 1000$ ,  $\sigma = 0.03$  ( $R^*/a = 300.07$ ) : from bottom to top  $R = 2R^*$  (region 2);  $R = R^*$ ;  $R = 0.8R^*$  (region 3). The dashed part of the curve corresponds to an unphysical situation (Mathematically, condition b),  $\phi(x^-) \geq 0$  is equivalent to  $x \leq x^*$ ).

## 2.1 Regime 2 ( $R > R^*$ )

In regime 2, the brush height  $x^*$  is given by Eq. (6.18) and the monomer volume fraction (Eq. (6.13)) simplifies into<sup>5</sup> (Figure 6.5)

$$\phi(r) = \Phi B \left[ x^{*2} - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (6.19)$$

<sup>5</sup>In principle, the condition c) is not fulfilled for every value of parameters  $(\sigma, R)$ . In region 2, the condition c) is rewritten  $L \leq (2\sqrt{2}/\pi\sqrt{3})v^{1/2}N$  which is valid for every radii  $R$  if  $\sigma \leq \sigma_1 = (\sqrt{6}/5\pi)v^{1/2}$ . In region 3, if  $\sigma \leq \sigma_1$ , the condition c) is fulfilled for a range of radii  $R_1 \leq R \leq R^*$  where  $R_1 = (4\sqrt{5}/3\pi)v^{1/2}N[\cos(\frac{1}{3}\arctan\sqrt{(\frac{\sigma_2}{\sigma})^2-1}) - \sqrt{3}\sin(\frac{1}{3}\arctan\sqrt{(\frac{\sigma_2}{\sigma})^2-1})]$  and  $\sigma_2 = (8\sqrt{5}/27\pi)v^{1/2}$ . For  $\sigma > \sigma_1$ , the parabolic solution for the monomer volume fraction is not valid and it has to be set equal to 1 near the surface. However this remains a marginal effect and concerns a very small range of values of the parameters  $(\sigma, R)$ , since the mean field treatment is valid in the limit of weak  $v$  and at moderately high  $\sigma$  (formally for  $v^2 \ll \sigma \ll 1$ ).



Equations (6.12) and (6.19) yield the chain end distribution written in units of chains per unit length  $g(t) = g(r_0)a^2/(4\pi R\sigma)$  :

$$g(t) = Bx^{*2}t \left[ 3(2 - 3x^* + 2x^{*2})\sqrt{1-t^2} - 8x^{*2}(1-t^2)^{3/2} + 6x^* \arg \tanh \sqrt{1-t^2} - 9x^*t^2 \arg \tanh \sqrt{1-t^2} \right] \quad (6.20)$$

where  $t = r_0/(x^*R)$ . The distribution of chain ends can also be expressed in terms of a number of chain ends per unit volume :  $\rho(t) = \frac{g(t)}{3(1-tx^*)^2}$  (in units of chains per unit volume,  $\Phi/N$ ) for  $0 < t < 1$ . A typical probability density for free chain ends is shown in Figure 6.6.

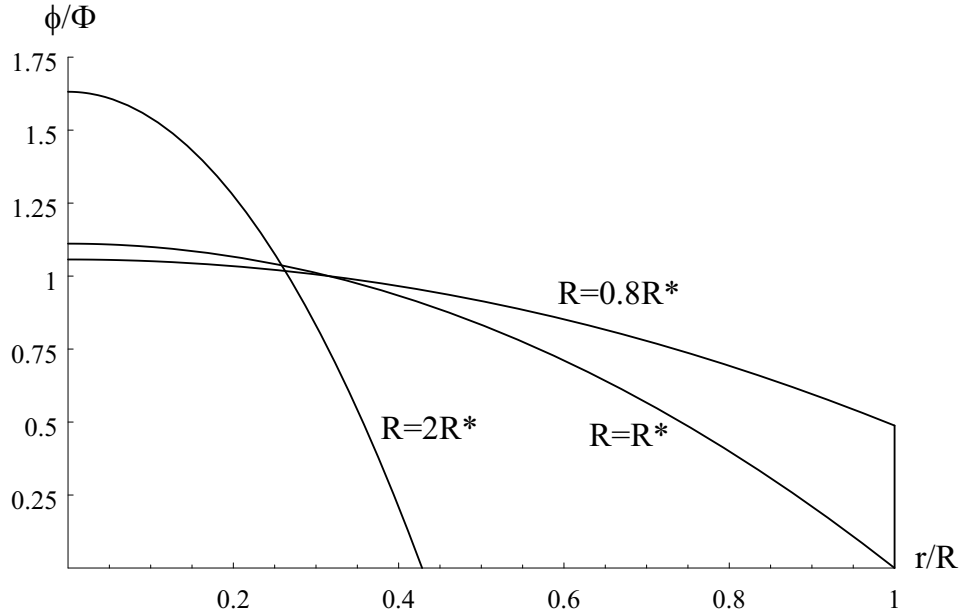


FIG. 6.5 – Concentration profile of the brush. (a) Large sphere ( $R = 2 R^*$ , regime 2) : the profile is parabolic and the concentration vanishes at some finite distance  $x^*$  from the surface of the sphere (see Eq. (6.19)). (b) At  $R = R^*$ , the concentration vanishes precisely at the center of the sphere. (c) Small sphere ( $R = 0.8 R^*$ , regime 3) : truncated parabolic profile with a finite concentration at the center of the sphere (see Eq. (6.27)).

From these, we readily derive the free energy per chain  $\tilde{F}_2 = \tilde{F}(x^*)$  given by Eq. (6.9) :

$$\tilde{F}_2 = \frac{9}{10} \left( \frac{\pi^2}{4} \right)^{1/3} N(v\sigma)^{2/3} \psi \left( \frac{R^*}{R} \right) \quad (6.21)$$

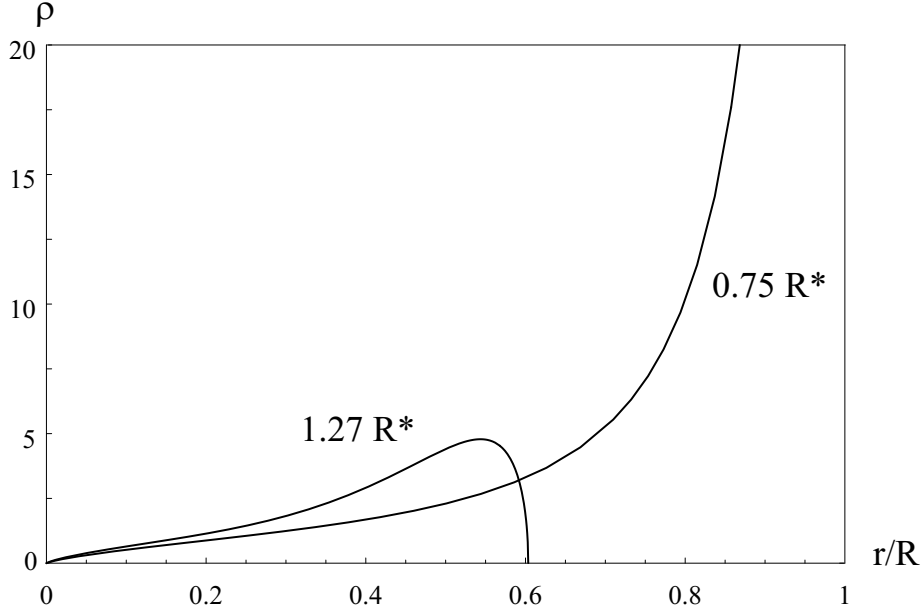


FIG. 6.6 – Variation of the normalized chain end density distribution  $\rho$  vs.  $r_0/R$  for two different radii,  $R = 1.27 R^*$  (regime 2) and  $R = 0.75 R^*$  (regime 3) ( $N = 1000$ ,  $f = 600$ ).

where

$$\begin{aligned} \psi(y) = & \frac{10.4^{1/3}}{3} \frac{1}{(3 - 3x^* + x^{*2})} \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{9}{10} \right)^{1/3} \frac{y}{x^*} + \frac{1}{3} \left( \frac{25}{6} \right)^{1/3} \frac{x^{*2}}{y^2} \left( 1 - \frac{3}{2}x^* + \frac{3}{5}x^{*2} \right) \right. \\ & \left. - \frac{1}{189} \left( \frac{25}{6} \right)^{1/3} \frac{x^{*5}}{y^5} (28 - 63x^* + \frac{201}{4}x^{*2} - 17x^{*3} + \frac{12}{5}x^{*4}) \right] \end{aligned} \quad (6.22)$$

In the entire regime 2, equation (6.18) shows that the normalized brush height  $x^*$  increases when the curvature  $R^*/R$  increases, until it reaches  $x^* = 1$  for  $R = R^*$  (Figure 6.7). In other words, the brush height increases when the interface is curved more strongly, as long as there is some free solvent in the center. In the same way, it can be shown that the normalized free energy  $\psi$  (Eq. (6.22)) increases monotonically at constant grafting density when the curvature increases (Figure 6.8).

The osmotic pressure balances the elastic restoring force since the polymer brush is at equilibrium under no external compression. This readily explains [29] the fact that the monomer volume fraction vanishes smoothly at the outer edge of the brush (equation (6.18) is equivalent to  $\phi(x^*) = 0$ ).

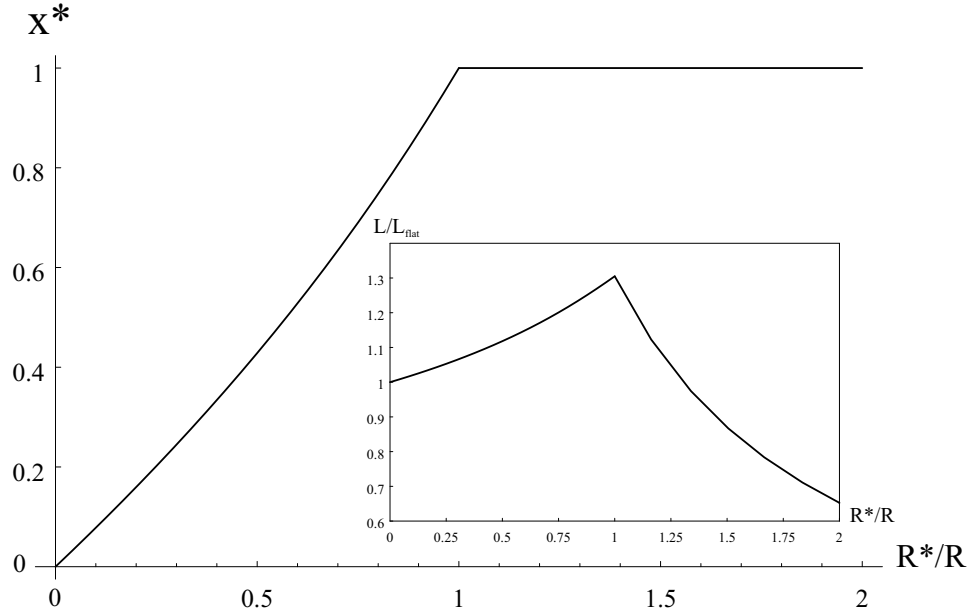


FIG. 6.7 – Variation of the solution  $x^*$  of equation (6.18) vs the normalized curvature  $R^*/R$ . The inset shows the variation of the normalized brush height  $L/L_{flat}$  vs the normalized curvature of the sphere  $R^*/R$ .

Izzo and Marques [33] seem to have also used an SCF approach for swollen concave brushes in this regime. They find the same equation as Eq. (6.18) for the brush height, but their free energy is different from the one given here. We do not understand why at this stage.

In the limit of zero curvature, *i.e.*  $R \rightarrow \infty$ , the brush height  $L = x^*R$  given by Eq. (6.18) can be expressed as :

$$L_{flat} = \left(\frac{9}{20}\right)^{1/3} R^* = \left(\frac{4}{\pi^2}\right)^{1/3} a(v\sigma)^{1/3} N \quad (6.23)$$

which is the result of Milner, Witten and Cates [29]. Moreover, we have  $\psi(0) = 1$  and the energy Eq. (6.21) becomes

$$\tilde{F}_{2flat} = \frac{9}{10} \left(\frac{\pi^2}{4}\right)^{1/3} N(v\sigma)^{2/3} \quad (6.24)$$

which is also the classical result.

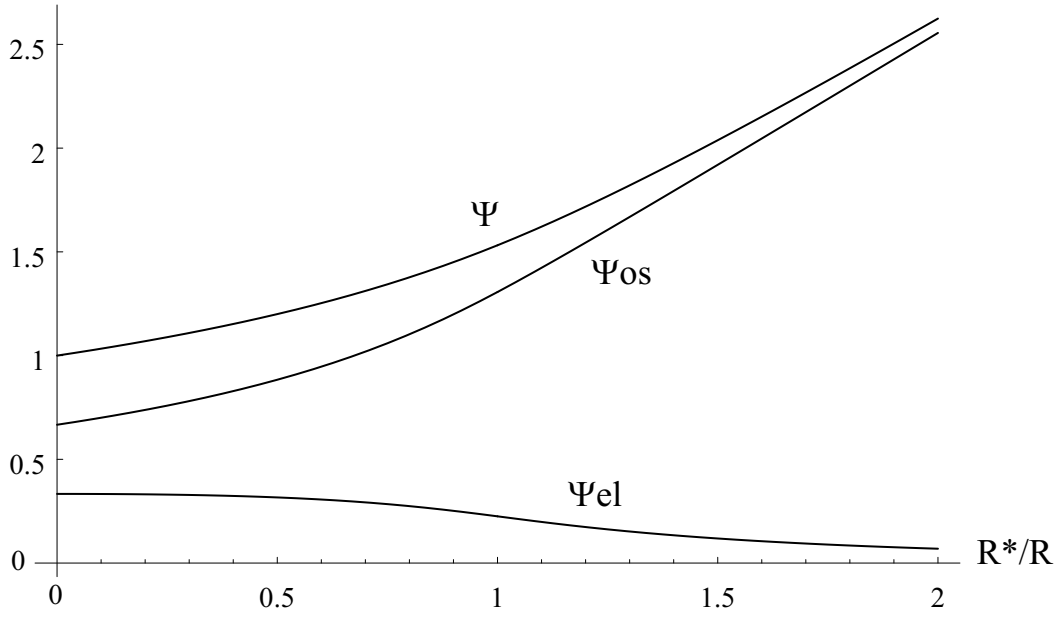


FIG. 6.8 – Variation of the scaled total free energy per chain  $\psi$  (see Eq. (6.22)) in regimes 2 and 3 vs the normalized curvature  $R^*/R$ . Are also represented the elastic ( $\psi_{el}$ ) and osmotic ( $\psi_{os}$ ) parts (where  $\psi = \psi_{os} + \psi_{el}$ ).

Going further, we can expand this result for very small curvatures. Equation (6.18) yields the asymptotic value of the brush height

$$L \simeq L_{\text{flat}} \left[ 1 + \frac{1}{4} \frac{L_{\text{flat}}}{R} + \frac{29}{240} \left( \frac{L_{\text{flat}}}{R} \right)^2 \right] \quad (6.25)$$

Note that a simple scaling method does not yield the correct value for this asymptotic

increase in the brush height<sup>6</sup>. We can also expand the free energy for small curvatures

$$\tilde{F}_2 = \tilde{F}_{2\text{flat}} \left[ 1 + \frac{5}{12} \frac{L_{\text{flat}}}{R} + \frac{73}{336} \left( \frac{L_{\text{flat}}}{R} \right)^2 \right] \quad (6.26)$$

We observe that this is consistent with the results of Milner and Witten [34] who found for the convex geometry the same development by replacing  $R$  by  $-R$ . This is because, as explained in [34], in the convex case, the dead zone yields negligible terms for small curvatures<sup>7</sup>.

In conclusion, for this region 2, the SCF calculations show a weak increase of the brush height when the interface is curved more and more, which involves an increase of both elastic and osmotic energy.

## 2.2 Regime 3 ( $aN^{1/2} \leq R \leq R^*$ )

In regime 3, the brush height  $L$  is fixed at  $R$  ( $x = 1$ ). The monomer volume fraction becomes (Figure 6.5)

$$\phi(r) = \phi(R) + \Phi B \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (6.27)$$

---

<sup>6</sup>At a scaling level of description, the brush height and the free energy are constant for the whole regime 2 within numerical coefficients of order unity. An attempt at calculating the slight increase of the brush height with decreasing sphere radius can be made by minimizing the Alexander free energy :

$$\tilde{F} \cong \Phi^{1/4} \frac{L^2}{a^2 N} + N \Phi^{5/4}$$

where  $\Phi$  is related to the brush height  $L$  through  $\Phi = 4\pi R^2 a N \sigma / V$ , where  $V = 4/3\pi[R^3 - (R-L)^3]$  is the volume occupied by the brush. At first order, the brush height increment can be written as  $L/L_{\text{flat}} - 1 \cong \frac{1}{3} a N \sigma^{1/3} / R$ . This result is incorrect, as can be seen by comparison with equation (6.25). Indeed, the monomer concentration is assumed to be uniform in this scaling description. Hence, the concentration near the edge of the brush, which contributes slightly more to the present effect of curvature, is overestimated. That is the reason for the overestimated factor  $\frac{1}{3}$  instead of  $\frac{1}{4}$ . The correction to the scaling law  $\Phi \cong \sigma^{2/3}$  is, at first order

$$\Phi \cong \sigma^{2/3} + \frac{2}{3} \left( \frac{a N \sigma}{R} \right)$$

Note that this development is valid in the regime 2 that is for  $R \gg a N \sigma^{1/3} \cong R^*$ .

<sup>7</sup>We recover the old result of stability of symmetrically polymer decorated membrane under fluctuations of large wavelength (at a mean field level) [34]. However, for surfactant vesicles, the grafting is at thermodynamic equilibrium. Thus, in general, the grafting density is not symmetric [12]. This explains why polymer decorated membranes form spontaneously vesicles.

where  $\Phi(R)$  is the volume fraction at the center of the sphere given by :

$$\phi(R) = \Phi \left[ 1 - \left( \frac{R}{R^*} \right)^3 \right] \quad (6.28)$$

which increases when  $R$  decreases. Thus, the monomer volume fraction tends to become more uniform as the radius  $R$  is decreased.

The chain end distribution is ( $t = r/R$ )

$$g(t) = vt \left[ -6 \left( 1 - \frac{9}{10}B \right) \sqrt{1-t^2} - 8B(1-t^2)^{3/2} \right] \quad (6.29)$$

$$+ 6 \left( 1 + \frac{1}{10}B \right) \arg \tanh \sqrt{1-t^2} - 9Bt^2 \arg \tanh \sqrt{1-t^2} \quad (6.30)$$

As is shown in Figure 6.6, the major number of chain ends per unit surface are located at the edge of the brush. The free energy per chain is given by :

$$\tilde{F}_3 = \left( \frac{9\pi^2}{10} \right)^{1/3} (v\sigma)^{2/3} N \left[ \frac{3}{4} \frac{R^*}{R} + \frac{1}{6} \left( \frac{R}{R^*} \right)^2 - \frac{13}{756} \left( \frac{R}{R^*} \right)^5 \right] \quad (6.31)$$

Mathematically, this free energy  $\tilde{F}_3$  is frozen at  $\tilde{F}(x=1)$  because the equilibrium state  $x = x^* > 1$  is out of reach,  $x = 1$  being a physical bound of the problem. This situation is similar to the case of flat brush under compression (a pressure is exerted at its edge) : the concentration profile has a truncated parabolic shape and its value at the edge of the brush, Eq. (6.28), increases when the compression is stronger [35]. As it has been shown by Milner *et al.*, this means that there can be no “interdigitation” of chains at  $r = R$  [32].

At constant grafting density,  $\tilde{F}_3$  (Eq. (6.31)) is a strongly increasing function of  $R^*/R$  (Figure 6.8). A careful analysis of this energy shows that for  $R \ll R^*$ , the last term is negligible, it comes from the parabolic nature of the monomer concentration. In the same way, from Eq. (6.28) we can reasonably consider that the monomer concentration is constant and equal to  $\Phi = 3Na\sigma/R$ . Therefore, the free energy can be seen at the level of a simple Flory theory

$$\tilde{F}_3 \simeq v \frac{aN^2\sigma}{R} + \frac{R^2}{Na^2} \quad (6.32)$$

where the first term is the osmotic pressure (at a mean-field level) and the second one the elasticity of an ideal chain. For  $R \cong R^*$ , these two energies balance, but when  $R$  decreases further, the excluded volume interactions strongly dominate and the energy is practically equal to the osmotic pressure (Figure 6.8). The point is that these two energies do not balance because the brush height is geometrically constrained.

### 3 Scaling refinements

In the previous section, we used a self-consistent field approach to study the conformation of a concave brush. Such an approach describes both the average distribution of free chain ends and the average position of any monomer, conditionally if the position of the end-monomer of the chain to which it pertains is known. It is known classically in two versions. The mean-field version such as that exposed in the previous section provides a somewhat erroneous expression for the brush free energy, which varies like  $\phi^2$ . This flaw is intrinsic to the mean-field approximation and is present also in the Flory approach. A correct expression for the free energy can be obtained using scaling concepts [36] and varies like  $\phi^{9/4}$ . It was first used by de Gennes in a scaling SCF approach for the problem of polymer adsorption [37]. Milner, Witten and Cates applied it in order to work out the conformation of a flat, swollen polymer brush in good solvent [32]. The resulting brush concentration profile obtained after minimization is slightly different from that obtained through the mean-field SCF calculation. This is in contrast with the original Alexander-de Gennes model for the brush where both the mean-field and the scaling forms of the free energy yield the very same brush conformation, whose concentration profile is uniform. In the SCF approach, the non-uniformity of the concentration is the origin for the slight difference between mean-field and scaling<sup>8</sup>. In this section, we present these scaling tools for the various regimes of the spherical concave brush. For stretched chains (regimes 2 and 3), we simply calculate the scaling free energy from the brush conformation determined from the mean-field SCF approach exposed in the previous section. Although it is not as rigorous as the calculation of reference [32], it should be a sufficient approximation at least in regime 3 where the concentration profile is essentially uniform, as we just mentioned. In any case, the value of the free energy obtained in this way in regimes 2 and 3 will be improved as compared to the mean-field value obtained in the previous section.

We also describe more fully chain fluctuations around their average conformation given

---

<sup>8</sup>Since the exponents for the volume fraction  $\phi$  in the elastic and in the osmotic terms of the free energy are slightly higher in scaling than in mean-field, the brush tends to avoid presenting any high concentration region : it is rather distributed more evenly. For example, in the parabolic profile presented in reference [32], the scaling profile is slightly more flattened in the high  $\phi$  region near the wall than the mean-field profile, and as a compensation, it is slightly more concentrated in the low volume fraction region near the edge of the brush.

by the SCF treatment. Confined chains (regime 4) cannot be treated by the SCF theory : we describe the chain conformations and calculate the scaling free energy.

### 3.1 Scaling refinements in regimes 2 and 3

The scaling form of the free energy given in reference [32] is :

$$\tilde{F}^{sc} \simeq \frac{1}{2} \int_0^R \frac{4\pi(R-r)^2}{a^3} \phi^{9/4}(r) dr + \frac{3}{2a^2} \int_0^R dr_0 g(r_0) \int_0^{r_0} e(r, r_0) \phi^{1/4}(r) dr \quad (6.33)$$

where the factor  $\phi^{9/4}$  in the osmotic term comes from the  $k_B T$  per blob Ansatz, while the  $\phi^{1/4}$  factor in the elastic term originates in the correction to the unperturbed conformation of the chains which are swollen below the length scale  $\xi(r) = a \phi^{-3/4}$ . The authors interpreted the elastic term as a perturbation of each blob of size  $\xi$  : it corresponds to  $kT (\Delta\xi/\xi)^2$  per blob, where  $\Delta\xi$  is the average blob elongation. But this term can be interpreted in a more intuitive way, using a more precise description of the local chain conformation. As mentioned briefly by the authors, at small length scales, chains are like in a semi-dilute solution (swollen below  $\xi$  and Gaussian above  $\xi$ ), while they are stretched at large length scales.

In other words, the root mean square distance between two monomers  $n$  and  $n'$  along the chain (see Figure 6.9) is given by :

$$\begin{aligned} \sqrt{(r-r')^2} &\propto (n-n')^{3/5} & (\sqrt{(r-r')^2} < \xi = a\phi^{-3/4}) \\ &\propto (n-n')^{1/2} & (\xi < \sqrt{(r-r')^2} < \Lambda) \\ &\propto n-n' & (\sqrt{(r-r')^2} > \Lambda) \end{aligned} \quad (6.34)$$

where the intermediate length scale  $\Lambda$ , where this transition occurs, is called the elastic blob (see references [38, 39]) :

$$\Lambda(r, r_0) \simeq a^2 \left| \frac{dr}{dn} \right|^{-1} \phi^{-1/4} \quad (6.35)$$

At this length scale, the polymer chain is not an ideal random walk any more : instead, it has no choice but to move forward at every step (exponent 1). Hence, the chain is mainly a linear string of these elastic blobs stretched along the radial direction ; the important point being that these blobs are defined along one direction and that in the other two directions, blobs of different chains overlap.



In the elastic term of equation (6.9), the degree of stretching  $e(r, r_0)$  must be replaced by an effective degree of stretching  $e_{\text{eff}}(r, r_0) = a^2/\Lambda(r, r_0)$ , which yields the factor  $\phi^{1/4}$  in equation (6.33).

Note that the osmotic blob size  $\xi(r)$  depends only on the position  $r$ , whereas the size of an elastic blob  $\Lambda(r, r_0)$  on a particular chain also depends on the local degree of stretching of that chain, *i.e.*, on the position  $r_0$  of its free end.

In principle, the chain conformations should be obtained through minimization of equation (6.33), as in reference [32]. Here, however, we simply use the volume fraction  $\phi(r)$  (equation (6.19) or (6.27)), the free end distribution  $g(t)$  (equation (6.20) or (6.29)), and the degree of stretching derived through the mean-field method developed in the previous section (Eq. 6.16).

The free energy of the brush in regimes 2 and 3 can be computed numerically from equation (6.33) along the lines we have indicated.

Here, for simplicity, we focus on the limit where  $R \ll R^*$  (well in regime 3). The free end distribution given by equation (6.29) at zero order in  $R/R^*$  then becomes :

$$g(t) \simeq 6t \left\{ \arg \tanh \sqrt{1-t^2} - \sqrt{1-t^2} \right\} \quad (6.36)$$

In the same way, at this order,  $\phi(r)$  is constant where  $\phi(r) = \Phi = 3aN\sigma/R$ . With these two approximations, the total free energy is equal to the first two terms of Eq. (6.31) multiplied by  $\phi^{1/4}$  :

$$\begin{aligned} \tilde{F} &\simeq \frac{3}{2} \frac{aN^2v\sigma}{R} \phi^{1/4} + \frac{3\pi^2}{80} \frac{R^2}{Na^2} \phi^{1/4} \\ &\simeq \left(\frac{3}{2}\right)^{1/4} \left(\frac{9\pi^2}{10}\right)^{5/12} \sigma^{5/6} N \left[ \frac{3}{4} \left(\frac{R^*}{R}\right)^{5/4} + \frac{1}{6} \left(\frac{R}{R^*}\right)^{7/4} \right] \end{aligned} \quad (6.37)$$

where the dominant contribution is osmotic (first term). The second term is the elastic term (computed above for  $R/R^* \rightarrow 0$ ). The next nonzero contributions from the osmotic and the elastic terms in the  $R/R^*$  (or  $B$ ) expansion are smaller by a factor of order  $(R/R^*)^3$ .

Finally, in order to get simply the scaling dependence of respectively the osmotic and elastic energy in regimes 2 and 3 (within unknown numerical coefficients of order unity), it is possible to keep only the scaling dependence of blobs :  $\xi \simeq a\Phi^{-3/4}$  and  $\Lambda \simeq N\Phi^{-1/4}/R$  and to assign the energy  $k_B T$  per blob. Thus, in regime 2, we recover the very simple estimate of the balance achieved by the stretched chains first presented by Alexander [4]

and de Gennes [41]. The compressed brush in regime 3 is then analogous to a flat brush in presence of a semi-dilute solution of monomer volume fraction  $\Phi_b = \Phi$  (see Figure 6.3). The parameter  $R$  is related to a virtual external osmotic pressure  $\Pi \sim \Phi_b^{9/4}$  which compress the grafted layer [38, 41].

### 3.2 Confined chains (regime 4)

The natural size of an  $N$ -monomer chain in a semi-dilute solution of volume fraction  $\phi$  is known to be  $R(\phi) \simeq aN^{1/2}\phi^{-1/8} = \xi(N/g)^{1/2}$  where  $\xi = ag^{3/5} = a\phi^{-3/4}$  is the osmotic blob size defined earlier in this section. In regimes 2 and 3, when the sphere radius is decreased, the chains remain stretched as long as their end-to-end extension is larger than the elastic blob size  $\Lambda$ . This breaks down when the radius of the sphere reaches the natural size of the chain, *i.e.*,  $R = R(\phi)$  or :

$$R \cong a\sigma^{-1/7}N^{3/7} \quad (6.38)$$

For smaller sphere radii (which corresponds to regime 4, see Figure 6.4), the grafted chains are confined. More precisely (see Figure 6.9), the chains are swollen at small length scales, Gaussian at length scales between  $\xi$  and  $R$ , and confined (zero exponent) for larger numbers of monomers<sup>9</sup>. The transition between the Gaussian and the confined statistics corresponds to  $G = \phi^{1/4}R^2/a^2$  monomers. At scales larger than  $G$  monomers, because of the spherical boundary, the chain has no choice but to stay in the same region of space instead of performing a random walk : globally, it is a string of  $N/G$  overlapping blobs of size  $R$ . Using the same argument as earlier in this section, we conclude that the compression contribution to the overall energy can be estimated as :

$$\tilde{F}_{4el} \simeq \frac{N}{G} \simeq N^{3/4}\sigma^{-1/4}(R/a)^{-7/4} \quad (6.39)$$

This, however, is only a correction to the free energy, whose main contribution is osmotic and is given by equation (6.8).

---

<sup>9</sup>This is somewhat similar to the collapsed structure of a chain in a poor solvent, which is Gaussian both below and above  $\xi$ , and confined for number of monomers larger than  $G$ . In the case of the globule in poor solvent, the expressions for  $\xi \simeq a\phi^{-1}$  and  $G \simeq (R/a)^2$  differ somewhat from the situation studied here.

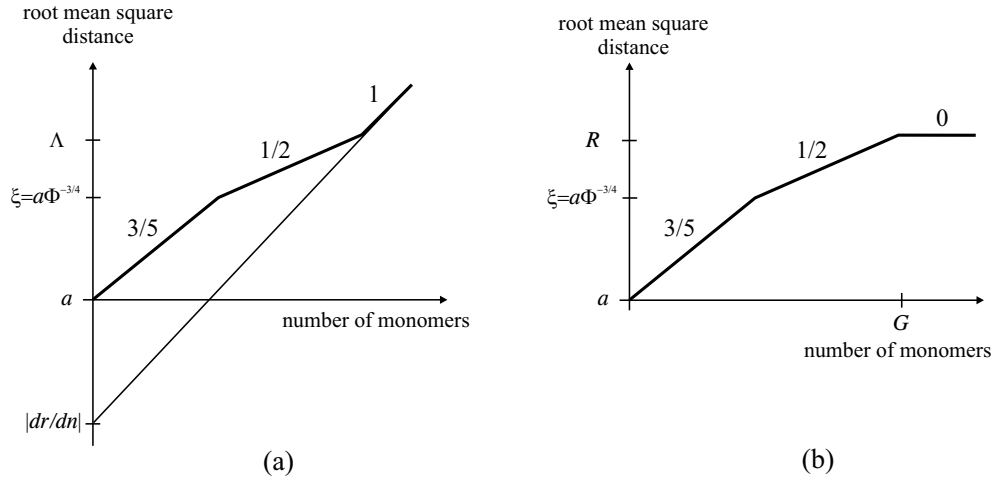


FIG. 6.9 – Mean square distance between two monomers from the same chain (radial component), as a function of the number of monomers between them (logarithmic scales). (a) In regime 3, for a given average degree of stretching  $|dr/dn|$  and volume fraction  $\phi$  (thin line), the thick line is the scaling picture. At long distances, the dependence is linear, which reflects the fact that the chain is stretched (exponent 1). At smaller distances, the chain takes the conformation it would have in a semi-dilute solution of volume fraction  $\phi$  : it is swollen at small length scales (exponent 3/5) and it is Gaussian at length scales larger than  $\xi = a\phi^{-3/4}$  (exponent 1/2). (b) In regime 4, the chains are compressed : the SCF approach does not apply and the scaling approach yields the following picture. For a given volume fraction  $\phi$ , all chains behave alike. They are swollen at small length scales (exponent 3/5) and Gaussian at length scales larger than  $\xi = a\phi^{-3/4}$  (exponent 1/2 like in a semi-dilute solution). A  $G$ -monomer strand spans over the entire interior of the sphere of size  $R$  and thus larger strands do not extend any further : they are confined (exponent 0).

## 4 Concluding Remarks

In this article, we have given both an SCF and a scaling study of the structure and the associated free energy of polymer brushes in concave geometries. A simple scaling description can be derived from SCF calculations. The essential features are the following : for weak curvatures ( $R > R^* \simeq 1.3 L_{\text{flat}}$ , where  $L_{\text{flat}}$  is the thickness of a planar brush

with the same grafting density), inwardly curved brushes are a mere generalization of flat brushes : the monomer concentration decreases as we move off from the surface. A specific scaling description which would account for the geometry and for this slowly decreasing concentration would yield nothing else but constant blobs as in the Alexander-de Gennes description of flat brushes. This relatively poor scaling description can be related to the fact that the chain end distribution spreads over the entire layer. However, we argue that a self-similar profile of inverted Daoud-Cotton type is not the correct scaling description. Even if the variation of the thickness with  $R$  does not allow to bring to a firm conclusion, this approach does not lead to the lowest free energy since not only it overestimates the actual free energy but also it yields an increasing monomer concentration which diverges in the center for  $R \simeq L_{\text{flat}}$ . At large curvatures (keeping the grafting density constant), the monomer concentration becomes progressively uniform, leading to the structure of a squeezed semi-dilute solution where monomer-monomer interactions predominate over chain stretching energy. This description is consistent with the fact that most chain ends are located at the center of the sphere, just like in a compressed brush where they are located at the edge of the brush. Finally, we also give elements to compute numerically the free energy taking into account correlations between monomers, by using the SCF results for the volume fraction and the chain end distribution. We hope that the diagram of the different regimes according to the values of  $R$  and the grafting density  $\sigma$  will be checked experimentally in microemulsions [42].

As soon as  $R \simeq L_{\text{flat}}$ , the dissymmetry between convex and concave cases, which originates in the difference of available space for the brush, becomes important and plays a non negligible role in the stability of micelles and polymer decorated membranes. This article brings the essential elements for the determination of membrane spontaneous curvature, mean and Gaussian rigidity moduli especially for decorated vesicles of high curvatures at thermodynamic equilibrium (where the radius is of order of  $100\text{\AA}$  [12]). This theoretical work should also illuminate the issue of the adsorption of polymers on rough surfaces consisting of bumps and hollows of high curvatures [16].

However, the question of membrane fluctuations with a short wavelength  $\lambda < L_{\text{flat}}$  still awaits consideration since the range of steric interactions between chains is then longer than  $\lambda$ . The distribution and conformation of grafted polymers should then be altered only in the vicinity of the grafting points. Indications of this have been given experimentally by

Singh *et al.* : the influence of surface roughness on polymer adsorption is smaller when the roughness has a very small wavelength [15].

## Acknowledgements

The authors wish to thank Alice Nicolas and Bertrand Fourcade for useful discussions. We also thank E. Zhulina for pointing out references [24, 25] to us and for raising the argument of the stabilizing concentration gradient at the edge of the brush.

## Appendix A : Convolution method for a self-consistent field treatment of the concave brush

We use here an alternate (and faster) method to calculate the free energy in the SCF theory. As an example, we treat the regime 3.

We know from the works of Semenov and MWC that the potential profile is parabolic, and that it is proportional to the volume fraction :

$$\phi(r) = \Phi + \frac{1}{10}C - C\frac{r^2}{R^2} \quad (6.40)$$

where  $\Phi = 3aN\sigma/R$  is the average volume fraction is calculated by normalization and where  $C = 3\pi^2R^2/8a^2vN^2$  is found from the “equal-time argument”. In regime 3, the volume fraction has some finite value both at the center  $\phi(R) \equiv \Phi - 9/10C$ . Taking advantage of these results, we use the convolution method outlined in reference [43] to determine the free energy (in mean-field). From this we calculate the two-body excluded volume interaction free energy of the brush :

$$F_{os} = \frac{1}{2} \int 4\pi(R-r)^2 dr \frac{v}{a^3} \phi^2(r) = \frac{2\pi R^3 v}{a^3} \left\{ \frac{1}{3}\Phi^2 + \frac{13}{2100}C^2 \right\} \quad (6.41)$$

Defining now  $\phi_{\text{flat}}(r)$  by

$$4\pi R^2 \phi_{\text{flat}}(r) \equiv 4\pi(R-r)^2 \phi(r) \quad (6.42)$$

as the density profile obtained by flattening out the concave brush like a chopped pineapple slice, we compute the elastic energy [43] :

$$F_{el} = 4\pi R^2 \frac{\pi^2}{8N^2 a^5} \int_0^R dr \left\{ -r^3 \frac{d\phi_{\text{flat}}(r)}{dr} \right\} = \frac{\pi^3 R^5}{2N^2 a^5} \left\{ \frac{1}{10}\Phi - \frac{13}{700}C \right\} \quad (6.43)$$

Gathering all these results, we find the free energy in the mean field approach (equation (6.31)) :

$$F = \frac{2\pi}{3} \frac{R^3 v}{a^3} \Phi^2 + \frac{\pi^3}{20} \frac{R^5}{a^5 N^2} \Phi - \frac{39\pi^5}{22400} \frac{R^7}{a^7 v N^4} \quad (6.44)$$

The free-end density profile is then obtained by a simple convolution with the volume fraction profile [43] :

$$\frac{g(r_0)}{4\pi(R-r)^2} = \int_{r_0}^R \left\{ -\frac{d\phi_{\text{flat}}}{dr}(r) \right\} \frac{r_0}{Na\sqrt{r^2 - r_0^2}} dr \quad (6.45)$$

where the last factor is the MWC free end distribution for a melt brush (step-like volume fraction profile). Through integration, we recover equation (6.29).

## Appendix B : Do lateral fluctuations ruin the SCF approach ?

The SCF approach describes only a projection of the chain conformation along the normal to the surface and ignores the chain fluctuations parallel to the surface. For a brush grafted to a flat interface, the lateral fluctuations can be described in very simple terms since the chain performs a random walk in these directions : the square-averaged position of the  $n$ -th monomer from the wall is  $y \equiv an^{1/2}$  in the case of a melt, and more generally  $y \equiv an^{1/2}\phi^{-1/8}$  if  $\phi$  is the monomer volume fraction.

Such lateral fluctuations are not hindered in any way for a flat brush since the potential is constant in the lateral directions. In the case of a concave brush, however, when a chain fluctuates laterally, it explores regions located closer to the grafting, concave surface, and the potential is somewhat higher there. In regions where this potential increase becomes of order  $k_B T$ , we expect a reduction in the lateral fluctuations, which in turn represents an additional reduction of entropy. In principle, the potential should therefore be altered accordingly. We now estimate this effect for the regime 3 (where it should be more important) using a scaling description of the chain conformations.

Consider a point at a distance  $r$  from the wall where the potential has a certain value  $V(r)$ . Let us now consider the potential as a function of the distance  $z$  from the first point, going perpendicularly to the radius : from geometry, the new point is closer to the wall by  $\Delta r \simeq z^2/2(R-r)$ . As a consequence, the potential is increased by  $\Delta r |dV/dr|$ . By considering correlations between monomers, the potential equation (6.13) is modified

according to [32] :  $V(r')/k_B T = \phi^{5/4}(r') = \phi^{5/4}(r'(R)) + 3\pi^2/(8N^2)(r'^2(R) - r'^2)$  where  $dr' = \phi^{1/8}(r)dr$  and  $\phi(r') \equiv \phi(r)$ . Hence, the variation of the potential in the perpendicular direction is given by  $(dV/dr')(dr'/dr)\Delta r$ .

In regime 3, the volume fraction is essentially uniform and we have  $r' \simeq r\phi^{1/8}$  thus

$$V(r, z) \simeq V(r) + k_B T \phi^{1/4} \frac{z^2 r}{N^2 (R - r)} \quad (6.46)$$

In the direction of  $z$ , the chain evolves in the potential given by the above equation. At small length scales, the potential increase is weak and does not affect the chain conformation. At large length scales, the chain is confined in this potential. At the crossover between these two regimes, the typical distance  $z$  that is actually explored by the chain is such that the monomers required for a free random walk over that distance, each of which being at a potential of order  $V(r, z)$ , correspond to an energy of order  $k_B T$  altogether. In other words, at a given radial position  $r$ , the lateral fluctuations of the chain may not exceed  $\bar{z}$  given by :

$$k_B T \simeq \frac{\bar{z}^2 \phi^{1/4}}{a^2} [V(r, \bar{z}) - V(r)] \quad i.e. \quad \bar{z} \simeq a N^{1/2} \phi^{-1/8} \left[ \frac{R - r}{r} \right]^{1/4} \quad (6.47)$$

As  $\phi$  is essentially uniform, the lateral fluctuations depend on position only through the last factor  $[(R - r)/r]^{1/4}$ . Near the wall, the spontaneous fluctuations are given by :

$$z \simeq a n^{1/2} \phi^{-1/8} \quad (r \ll R) \quad (6.48)$$

since this is still lower than  $\bar{z}$ . By contrast, close to the center, the lateral fluctuations are given by :

$$z \simeq a N^{1/2} \phi^{-1/8} [1 - r/R]^{1/4} \quad (R - r \ll R) \quad (6.49)$$

The energy involved in this effective chain confinement is  $k_B T$  per blob of size  $z$ , *i.e.*, per  $G_z \simeq (z/a)^2 \phi^{1/4} \simeq N[(R - r)/R]^{1/2}$  monomers. Now, from the SCF chain conformation  $r = R \sin[\pi n/2N]$  (if the free end is at the center  $r = R$ ), we deduce that  $(R - r)/R \sim (N - n)^2/N^2$ . Hence, the free energy due to the restriction of the lateral fluctuations is given by :

$$F_{\text{conf}} \simeq \int_0^{O(N)} \frac{d(N - n)}{G_z} \simeq \ln N \quad (6.50)$$

As a consequence, the free energy that corresponds to the reduction of the lateral fluctuations is negligible. The fluctuations should be included, however, to fully describe the chain conformations near the center (for  $R - r \ll R$ ).

## Appendix C : Cylindrical geometry

Following the same approach as in the Introduction, a scaling diagram can be established for concave cylindrical brushes in terms of the cylinder radius  $R$  and the grafting density  $\sigma$  (Figure 6.10). It should be noticed that two new regimes are present, as compared to the spherical geometry :

- regime 1bis where the cylinder is so small ( $R < aN^{3/5}$ ) that mushrooms are confined by the cylinder and stretched along the cylinder. This ensures the blob size equal to  $R$  and their length is  $R_{\parallel} \simeq N/R^{2/3}$  [36].
- regime 4 which is semi-dilute and where chains are not laterally compressed. Their length is  $R_{\parallel} \simeq aN^{1/2}\phi^{-1/8}$ .

The limit between these two regimes is  $R \simeq 1/N^3\sigma^3$ .

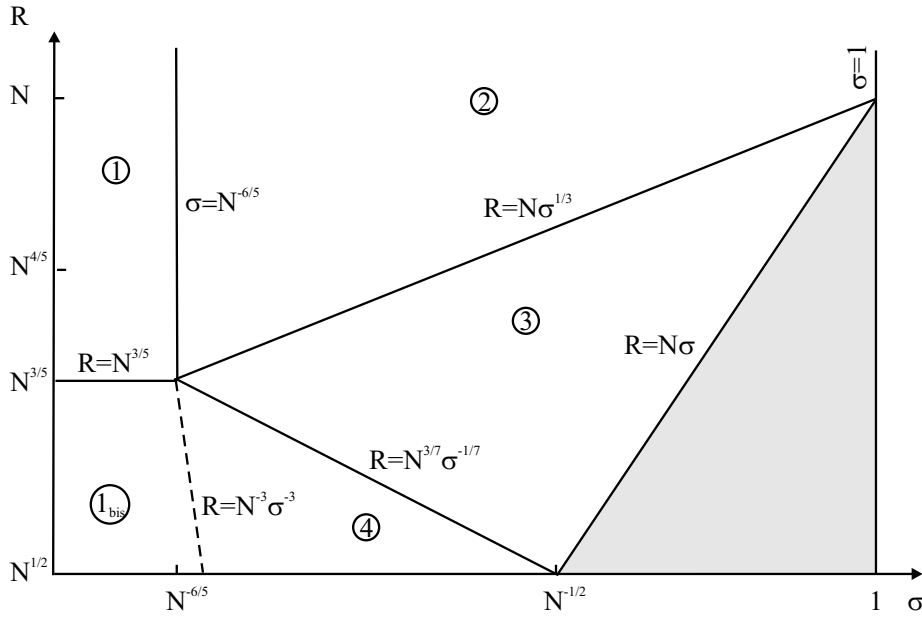


FIG. 6.10 – Various regimes for a cylindrical concave grafted polymer brush. The inverse of curvature is  $R$  and the grafting density  $\sigma$ . This figure is only qualitative. (1=mushrooms, 1bis=compressed mushrooms, 2=weak concave brush, 3=compressed brush, 4=semi-dilute brush).





# Bibliographie

- [1] D. Napper, *Polymeric Stabilisation of Colloidal Dispersions* (Academic Press, London, 1983).
- [2] G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymer at Interfaces* (Chapman et Hall, London, 1993).
- [3] P.-G. de Gennes, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **27**, 189 (1987).
- [4] G.A. McConnell, E.K. Lin, A.P. Gast, J.S. Huang, M.Y. Lin, S.D. Smith, *Faraday Discuss.* **98**, 121 (1994), and references therein.
- [5] A. Halperin, M. Tirrell, T.P. Lodge, *Adv. Polym. Sci.* **100**, 1 (1991).
- [6] P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman, *Langmuir* **14**, 2627 (1998).
- [7] K. Prochazka, *J. Phys. Chem.* **99**, 14108 (1995).
- [8] G. Decher, E. Kuchinka, H. Ringsdorf, J. Venzmer, D. Bitter-Suermann, C. Weisgerber, *Angew. Makromol. Chem.* **166/167**, 71 (1989).
- [9] J. Simon, M. Kühner, H. Ringsdorf, E. Sackman, *Chem. Phys. Lipids* **76**, 241 (1995).
- [10] G. Blume, G. Cevc, *Biochim. Biophys. Acta* **1029**, 91 (1990).
- [11] I. Tsafrir, D. Sagi, T. Arzi, M.-A. Guedeau-Boudeville, V. Frette, D. Kandel, J. Stavans, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1138 (2001).
- [12] R. Joannic, L. Auvray, D. Lasic, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3402 (1997).
- [13] S.A. Safran, P. Pincus, D. Andelman, F.C. MacIntosh, *Phys. Rev. A* **43**, 1071 (1991).
- [14] G. Porte, C. Ligoure, *J. Chem. Phys.* **102**, 4290 (1995).
- [15] N. Singh, A. Karim, F.S. Bates, M. Tirrell, K. Furusawa, *Macromol.* **27**, 2586 (1994).
- [16] C. Ligoure, L. Leibler, *Macromolecules* **23**, 5044 (1990).

- [17] A.C. Balazs, K. Huang, C.W. Lantman, *Macromolecules* **23**, 4641 (1990).
- [18] C. Hiergeist, R. Lipowsky, *J. Phys. II France* **6**, 1465 (1996).
- [19] K. Hristova, D. Needham, *J. Colloid Interf. Sci.* **168**, 302 (1994).
- [20] E.M. Sevick, *Macromolecules* **29**, 6952 (1996).
- [21] N. Dan, M. Tirrell, *Macromolecules* **26**, 637 (1993).
- [22] E.N. Govorun, I. Erukhimovich, *Langmuir* **15**, 8392 (1999).
- [23] E.B. Zhulina, private communication.
- [24] E.B. Zhulina, *Vysokomol. Soedin.* **B25**, 834 (1983).
- [25] Y.V. Liatskaya, T.M. Birshstein, E.B. Zhulina, (unpublished).
- [26] M. Daoud, J.-P. Cotton, *J. Phys. France* **43**, 531 (1982).
- [27] P. Pincus, *Macromolecules* **9**, 386 (1976).
- [28] A.N. Semenov, *Sov. Phys. JETP* **61** (4), 733 (1985).
- [29] S.T. Milner, T.A. Witten, M.E. Cates, *Europhys. Lett.* **5**, 413 (1988).
- [30] A.M. Skvortsov, A.A. Gorbunov, V.A. Pavlushkov, E.B. Zhulina, O.V. Borisov, V.A. Priamitsyn, *Polym. Sci. USSR* **30**, 1706 (1988).
- [31] Y. Rabin, S. Alexander, *Europhys. Lett.* **13** (1), 49 (1990).
- [32] S.T. Milner, T.A. Witten, M.E. Cates, *Macromolecules* **21**, 2610 (1988).
- [33] D. Izzo, C.M. Marques, *Macromolecules* **30**, 6544 (1997).
- [34] S.T. Milner, T.A. Witten, *J. Phys. France* **49**, 1951 (1988).
- [35] J.I. Martin, Z.-G. Wang, *J. Phys. Chem.* **99**, 2833 (1995).
- [36] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1979).
- [37] P.-G. de Gennes, *Macromolecules* **14** 1637 (1981) ; *Macromolecules*, **15**, 492 (1982).
- [38] M. Aubouy, Ph. D. Thesis, Université Paris VI, 1995.
- [39] M. Aubouy, G.H. Fredrickson, P. Pincus, E. Raphaël, *Macromolecules* **28**, 2979 (1995).
- [40] S. Alexander, *J. Phys. Paris* **38**, 983 (1977).
- [41] P.-G. de Gennes, *Macromolecules* **13**, 1069 (1980).
- [42] P. Guenoun, private communication, 2001.
- [43] C. Gay, *Macromolecules* **30**, 5939 (1997).

## Chapitre 7

# Connecteurs polymères mobiles

### 7.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux chaînes polymères en tant que connecteurs physiques. Une situation exemplaire est représentée Figure 7.1, où nous avons dessiné une vésicule sur laquelle se trouvent greffées un certain nombre de chaînes fonctionnalisées à leurs extrémités. Les chaînes sont attachées à la surface de la vésicule mais nous supposons qu'elles sont libres d'explorer toute la surface disponible. Nous supposons en outre que ces chaînes peuvent former une liaison forte avec la surface d'une autre vésicule de telle manière que ces deux objets peuvent être en quelque sorte «arrimés» (et éventuellement déformés) par l'intermédiaire des polymères. Nous sommes, ici, inspirés par des problèmes d'origine biologique, et notamment par les questions que soulèvent l'adhésion cellulaire [3, 52]. Néanmoins, tel que nous l'envisageons, il s'agirait d'une représentation caricaturale d'une réalité biologique très complexe, et nous ne prétendons pas qu'un tel problème soit pertinent dans ce cadre.

Il n'en reste pas moins que la situation représentée Figure 7.1 soulève de nombreuses questions originales du point de vue de la physique des polymères. Comment se répartissent les chaînes entre les surfaces connectées ? Quelle est l'interaction effective entre les objets ? Quelle est l'énergie d'adhésion due à la présence des connecteurs ?

Les réponses à ces questions sont relativement simples dès lors que la densité de greffage est fixe et les membranes sont infiniment rigides. Les connecteurs se comportent alors essentiellement comme des ressorts «moléculaires» en parallèle, et les travaux de Pincus [127],

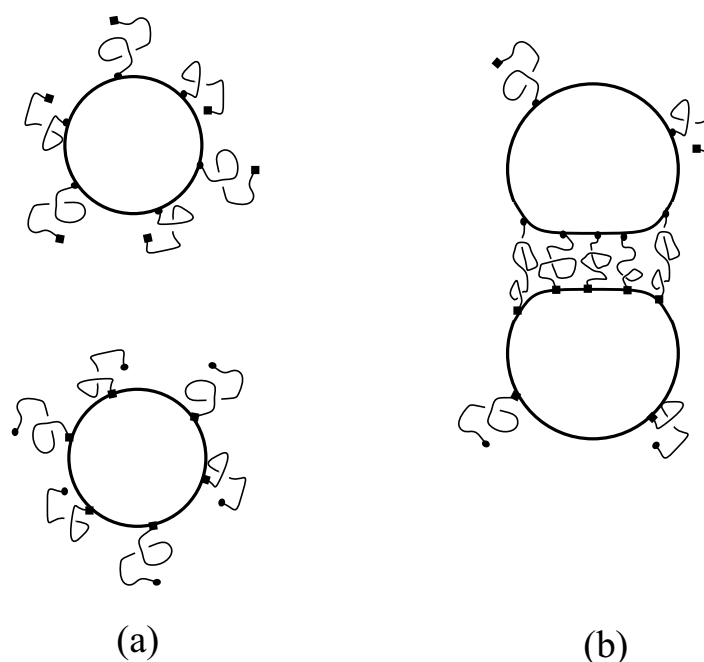


FIG. 7.1 – (a) Deux vésicules libres comportant des chaînes greffées mobiles. (b) Les deux vésicules sont «arrimées» par les connecteurs polymères mobiles.

Alexander et de Gennes [4, 42] sur les brosses de polymères permettent immédiatement de proposer des réponses. Mais si, comme nous le supposons, les chaînes sont mobiles et les membranes sont souples, la densité de greffage va s'adapter localement à la distance entre les surfaces. Les membranes vont, en retour, adapter leur forme à la distribution des contraintes que les connecteurs induisent.

Dans sa plus grande complexité, le problème mêle la thermodynamique des couches de polymères, la mécanique individuelle des chaînes de polymères, la mécanique des membranes, et la physico-chimie de l'ancrage. De très nombreuses études ont été consacrées aux brosses de polymères et il existe un intérêt grandissant pour les situations où des polymères sont greffés sur des membranes. Mais à notre connaissance, il n'y a pas de travaux théoriques qui aient envisagé le couplage de ces trois aspects dans le cas de surfaces connectées. Dès lors, notre objectif dans ce chapitre, est autant de mettre en place les outils les plus généraux qui sont communs à la plupart des problèmes, que de proposer des réponses

précises à des situations données.

Dans toutes les situations mettant en jeu des connecteurs polymères mobiles, la densité de greffage va s'adapter à la configuration des surfaces. Dans une première partie, nous étudions dans le détail la physique de la couche de connecteurs en fonction de la densité de greffage et la distance entre les surfaces. Muni de ce diagramme des régimes, nous pouvons envisager la plupart des situations pratiques. Nous allons ensuite nous restreindre à deux situations concrètes.

Tout d'abord, le cas de polymères connectant deux surfaces infiniment rigides de forme quelconque (Partie 7.3). Une des caractéristiques de cette situation est son extrême sensibilité à la forme des surfaces. Néanmoins, nous montrons qu'il est possible de discuter de manière très générale de la structure de la couche en fonction des surfaces en regard et un certain nombre de caractéristiques universelles apparaissent alors. Puis, nous nous concentrons sur le cas de deux sphéroïdes arrimés. Dans le cas où les connecteurs sont en équilibre avec un réservoir de chaînes qui impose un potentiel chimique,  $\mu_{\text{pol}}$ , nous décrivons comment se répartissent les connecteurs en fonction de la distance entre les objets. Nous décrivons également la distribution des contraintes et l'interaction entre les objets induite par ces connecteurs. Nous en déduisons la dépendance des caractéristiques du potentiel d'interaction effectif (portée, profondeur) en fonction des paramètres  $\mu_{\text{pol}}$ ,  $R$ , et  $N$ . Nous discutons enfin qualitativement du rôle de la courbure en comparant le cas de deux vésicules de même rayon et de deux vésicules de rayons très différents.

Enfin, nous envisageons le cas de polymères mobiles connectant des surfaces infiniment souples (Partie 7.4). Nous nous concentrons sur les propriétés adhésives de la jonction entre une vésicule souple perméable et un substrat solide. Nous montrons que le paramètre important de ce problème est le rapport de la taille de la surface effectivement connectée sur l'épaisseur de la couche de connecteurs. D'un point de vue mécanique, la jonction est caractérisée par la force critique de séparation et l'énergie d'adhésion, c'est-à-dire le travail nécessaire pour séparer la vésicule de son substrat, les deux quantités étant indépendantes, comme l'a souligné de Gennes [52]. Nous montrons que, toutes choses étant égales par ailleurs, la force critique de séparation est plus faible dans le cas de connecteurs mobiles, que dans le cas de connecteurs fixes. La cause est le couplage entre les variations de la densité de greffage et l'augmentation de l'épaisseur de la jonction. En revanche, ce même couplage conduit à une énergie d'adhésion plus élevée.

## Chapitre 7. Connecteurs polymères mobiles

Dans tout ce qui suit, nous ignorons les détails physico-chimiques de l'ancrage des polymères. La situation canonique correspond au cas de longues chaînes hydrophiles possédant une petite terminaison hydrophobe et d'une membrane faite d'une bicouche lipidique dans l'eau (éventuellement déposée sur un substrat solide). On peut bien entendu concevoir des situations plus complexes où l'ancrage se ferait par l'intermédiaire de molécules complémentaires (Figure 7.2). Ainsi, certaines molécules responsables de l'adhésion cellulaire chez l'animal sont constituées de paires «ligand-recepteur». Par exemple, les récepteurs comme l'*intégrine* reconnaissent des séquences peptidiques spécifiques telles que le collagène ou la fibronectine [71]. Dans la plupart des cas, nous attendons des énergies d'ancrage  $10 < |\mu_{\text{ancree}}|/kT < 50$ . Il est probablement raisonnable dans un premier temps de ne pas considérer les détails du mode d'attachement, mais il faut garder à l'esprit que de nouvelles échelles de tailles associées à l'ancrage peuvent intervenir dans le problème pour en modifier certains aspects. Breidenich *et al.* ont très récemment prouvé que le comportement de polymères greffés sur des membrane peut être singulièrement susceptible aux finesses du mode d'attachement [28].

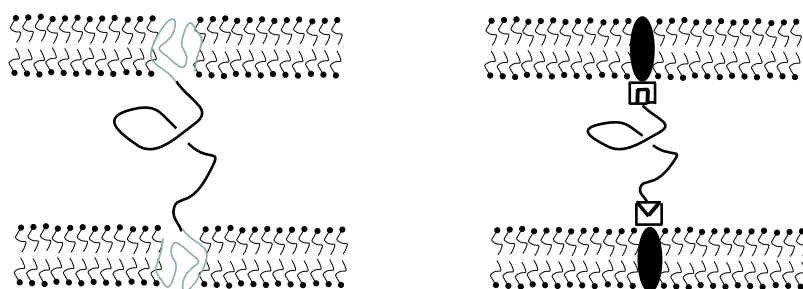


FIG. 7.2 – Deux types d'ancrage. A gauche : l'ancree est hydrophobe et s'insère dans la membrane. A droite : l'ancree est une molécule spécifique.

Nous supposons enfin que, dans la région définie par la jonction, toutes les chaînes sans exception connectent les deux objets par leurs deux bouts. Cela suppose, là encore, que les énergies d'ancrage soient suffisamment grandes pour que la fraction de chaînes formant les ponts entre les deux objets,  $\eta$ , soit égale à 1. Des études précises de la thermodynamique d'adsorption des bouts de chaînes ont permis de déterminer  $\eta(\mu_{\text{ancree}})$  pour une large gamme d'énergies d'ancrage [96, 97]. Elles montrent effectivement que pour des

énergies importantes,  $\eta$  sature à 1. De fait, nous négligeons également les chaînes ancrées aux deux bouts sur le même objet. Milner et Witten ont montré que ces grandes boucles étirées sont à l'origine d'une contribution répulsive dans l'énergie d'interaction entre les deux surfaces [120].

## 7.2 Polymères connectant deux surfaces planes parallèles

Nous établissons, dans cette partie, le diagramme des régimes pour la couche de connecteurs polymères dans le cas relativement simple où les deux surfaces en regard sont deux plans parallèles. Ainsi, en fonction de la distance de séparation  $h$  (en unités de  $a$ ) et de la densité de greffage des polymères  $\sigma$  (en unités de  $a^{-2}$ ), plusieurs régimes sont distingués. Dans tout ce chapitre, les distances sont en unités de  $a$ , les énergies en unités de  $k_B T$ , les pressions en  $k_B T/a^3$  et les forces en  $k_B T/a$ . Pour traiter ce problème, le modèle adapté est le modèle d'Alexander-de Gennes (chapitre 2). En effet, les chaînes sont greffées à leur deux bouts sur deux plans parallèles et il s'agit d'une généralisation de ce modèle au cas où  $h$  est quelconque, c'est-à-dire différent de la distance d'équilibre  $H \cong aN\sigma^{1/3}$ .

Dans chaque régime, nous calculons le potentiel chimique d'une chaîne et la contrainte exercée par les chaînes sur une surface. Très généralement, on dénombre trois contributions au potentiel chimique des chaînes greffées :

$$\mu_{\text{tot}} = \mu_{\text{trans}} + \mu_{\text{ancr}} + \mu_{\text{pol}} \quad (7.1)$$

Les deux premiers termes sont les contributions usuelles pour un liquide simple à 2 dimensions, c'est-à-dire l'entropie de translation  $\mu_{\text{trans}} \cong \ln \sigma$  et l'énergie d'ancrage  $\mu_{\text{ancr}}$ . Celle-ci est une constante qui dépend du type d'ancre et, en pratique, on a  $|\mu_{\text{ancr}}| \leq 50$ . Le dernier terme de l'éq. (7.1) est spécifique aux polymères. Il contient deux contributions :  $\mu_{\text{pol}} \cong \mu_{\text{osm}} + \mu_{\text{el}}$ . La contribution osmotique,  $\mu_{\text{osm}}$ , tient compte des interactions à deux corps. Il s'agit de l'énergie nécessaire pour que l'opérateur amène une chaîne isolée dans une solution concentrée. La contribution élastique est liée à la restriction du nombre de configurations accessibles par les chaînes lorsque celles-ci sont étirées ou confinées. Ces contributions sont évaluées en lois d'échelle en attribuant une énergie  $k_B T$  par blob de concentration (ou blob «Daoud» par analogie avec l'approche de Daoud *et al.* des solutions semi-diluées [37]), pour la contribution osmotique, et  $k_B T$  par blob de confinement



ou blob élastique (ou encore blob «Pincus» [127]) pour la contribution élastique (cf. chapitre 1). Pour les distinguer, nous utilisons la notation particulière suivante : les blobs de concentration ont une taille  $\xi$  et contiennent  $g$  monomères, tandis que la taille des blobs élastiques est notée  $\Lambda$ , et ils contiennent  $G$  monomères. Notons que généralement, on étudie les brosses à l'équilibre et, dans ce cas, ces deux contributions sont égales. La distinction entre ces deux types de blobs est donc souvent omise. Dans la situation que nous considérons, en revanche, cette distinction est essentielle.

La contrainte,  $\Pi$ , exercée par les chaînes sur la surface plane a également une contribution osmotique,  $\Pi_{\text{osm}}$ , et une contribution élastique,  $\Pi_{\text{el}}$ . Ces deux contraintes sont normales aux surfaces. La pression osmotique,  $\Pi_{\text{osm}}$  est toujours orientée vers l'extérieur de la couche ( $\Pi_{\text{osm}} > 0$  par convention), alors que la contrainte élastique,  $\Pi_{\text{el}}$ , change de signe selon que les chaînes sont confinées ( $\Pi_{\text{el}} > 0$ ) ou étirées ( $\Pi_{\text{el}} < 0$ ). Sachant que le volume occupé par une chaîne est  $\sigma/h$ , la contrainte  $\Pi_{\text{osm}}$  (resp.  $\Pi_{\text{el}}$ ) est reliée au potentiel chimique,  $\mu_{\text{osm}}$  (resp.  $\mu_{\text{el}}$ ), par la relation

$$\Pi_{\text{osm}} \cong \frac{\mu_{\text{osm}}\sigma}{h} \quad (7.2)$$

$$|\Pi_{\text{el}}| \cong \frac{\mu_{\text{el}}\sigma}{h} \quad (7.3)$$

### 7.2.1 Diagramme des différents régimes

La Figure 7.3 représente les différents régimes des connecteurs polymères en fonction de  $\sigma$  et  $h$ . Ce diagramme est délimité par la condition  $\Phi \leq 1$ , soit  $h \leq N\sigma$ . De plus la distance de séparation maximale est obtenue lorsque tous les monomères sont étirés, soit pour  $h \cong N$ . Nous décrivons les différents régimes en détail.

#### Région 1 : chaînes confinées et solution diluée

Lorsque la distance entre les deux objets est inférieure à l'extension naturelle d'une chaîne en bon solvant,  $R_F \cong aN^{3/5}$ , les chaînes sont confinées et la taille du blob de confinement,  $\Lambda$ , est fixée par la distance entre les deux surfaces :

$$\Lambda \cong h \quad (7.4)$$

A l'échelle inférieure à  $\Lambda$ , la chaîne suit une statistique auto-évitante et  $\Lambda \cong G^{3/5}$ . La chaîne de blob  $\Lambda$  suit, en revanche, une marche aléatoire auto-évitante à 2 dimensions lorsqu'elle

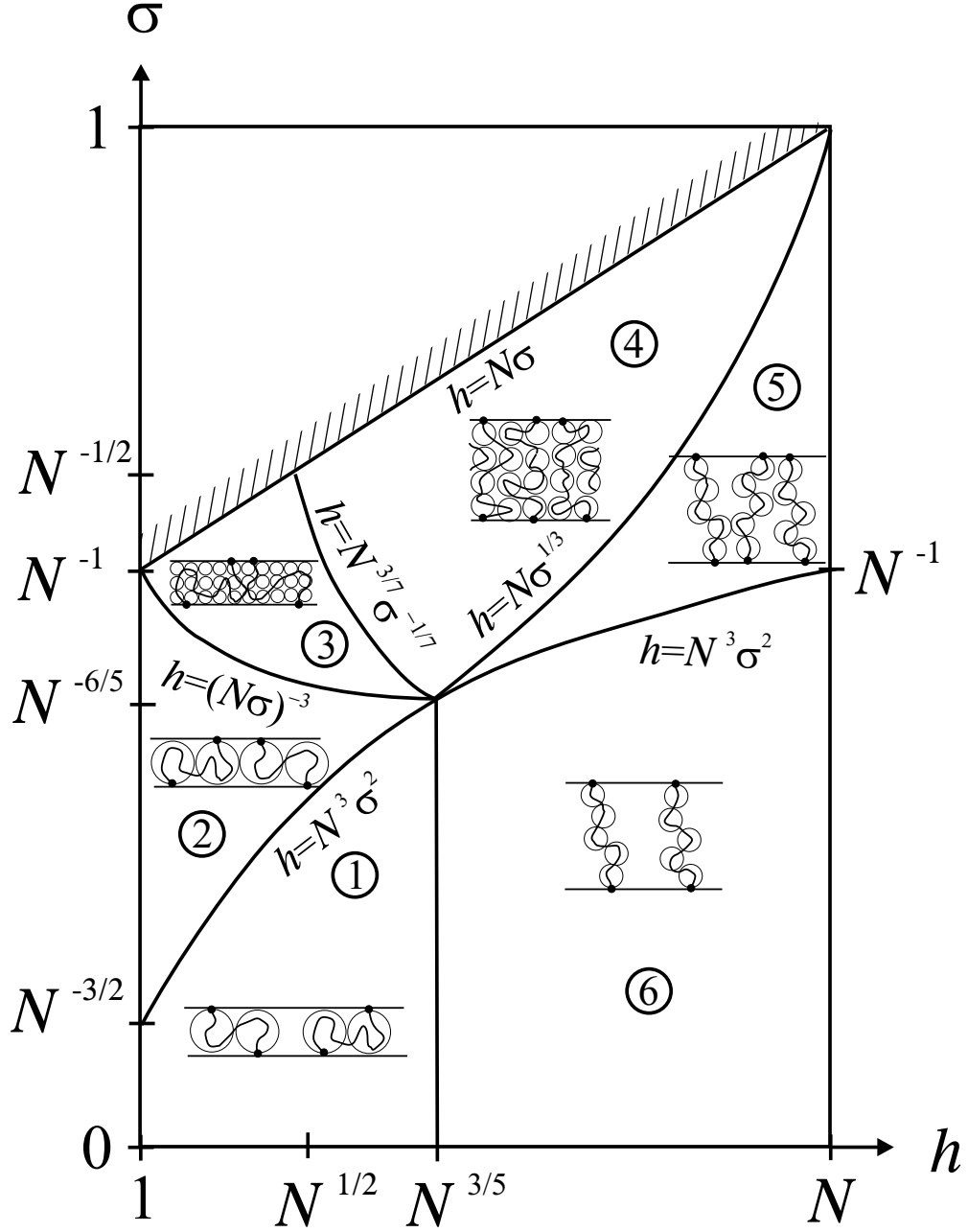


FIG. 7.3 – Diagramme représentant les différents régimes en fonction de  $h$  et  $\sigma$ .

## Chapitre 7. Connecteurs polymères mobiles

---

est isolée et l'extension de la chaîne dans la direction parallèle aux surfaces est alors [47]

$$R_{\parallel} \cong \left(\frac{N}{G}\right)^{3/4} \quad \Lambda \cong \frac{N^{3/4}}{h^{1/4}} \quad (7.5)$$

Le potentiel chimique d'un monomère s'écrit donc ici

$$\frac{\mu_{\text{pol}}}{N} \cong \frac{1}{G} + \frac{1}{N} \cong \frac{1}{h^{5/3}} + \frac{1}{N} \quad (7.6)$$

Le second terme de l'éq. (7.6) correspond à une énergie «osmotique»  $k_B T$  par chaîne et est inséré par souci de continuité avec les autres régimes. Ce terme est bien entendu négligeable dans la limite des longues chaînes ( $N \gg 1$ ). De même, la contrainte exercée sur la surface s'écrit

$$\Pi \cong \frac{\sigma \mu_{\text{el}}}{h} + \frac{\sigma \mu_{\text{osm}}}{h} \cong \frac{N\sigma}{h^{8/3}} + \frac{\sigma}{h} \quad (7.7)$$

Lorsque  $\sigma$  augmente, on atteint un régime semi-dilué à 2 dimensions pour lequel les différentes chaînes confinées commencent à être en contact. Ce régime apparaît pour  $\sigma \cong \sigma^* \cong 1/R_{\parallel}^2 \cong h^{1/2} N^{-3/2}$ , ce qui définit la frontière supérieure de la région 1 :

$$h \cong \sigma^2 N^3 \quad (7.8)$$

### Région 2 : chaînes confinées et solution semi-diluée à 2 dimensions

Dans ce régime, un second type de blob apparaît. En effet, pour des distances dans la direction parallèle à la surface, supérieures à la longueur de corrélation des interactions de volume exclu,  $\xi$ , les interactions à deux corps sont écrantées et la chaîne suit une marche au hasard. Or, à 2 dimensions, une chaîne qui suit une statistique Gaussienne recouvre de façon dense la surface, car  $\Phi \sim N/R_G^2 \sim 1$ , et chaque monomère a une probabilité égale à 1 d'être en contact avec un monomère de la même chaîne [47]. Ce résultat est surprenant, car très différent du cas de la dimension 3 pour laquelle la probabilité que deux monomères d'une même chaîne soient en contact est faible (proportionnelle à  $\Phi \sim N/R_G^3 \sim N^{-1/2}$ ). Les chaînes de blobs de taille  $\xi$  et de hauteur  $h$  (blobs de concentration) ne s'enchevêtrent donc pas, car cela aurait un coût élastique important. La longueur  $\xi$  est fixée par la condition de recouvrement compact par ces blobs de la surface occupée par une chaîne, soit  $\sigma^{-1} \cong (N/g)\xi^2$  (Figure 7.4). Par ailleurs, les monomères suivent une marche aléatoire auto-évitante à 3 dimensions à l'intérieur du blob  $\Lambda$  ( $\Lambda \cong G^{3/5}$ ) et ceux-ci

## 7.2. Polymères connectant deux surfaces planes parallèles

suivent cette même statistique à 2 dimensions à l'intérieur du blob  $\xi$ , ce qui conduit à  $\xi \cong (g/G)^{3/4}\Lambda$ . Nous trouvons

$$g \cong \frac{h}{N^2\sigma^2} \quad \text{et} \quad \xi \cong \frac{h^{1/2}}{N^{3/2}\sigma^{3/2}} \quad (7.9)$$

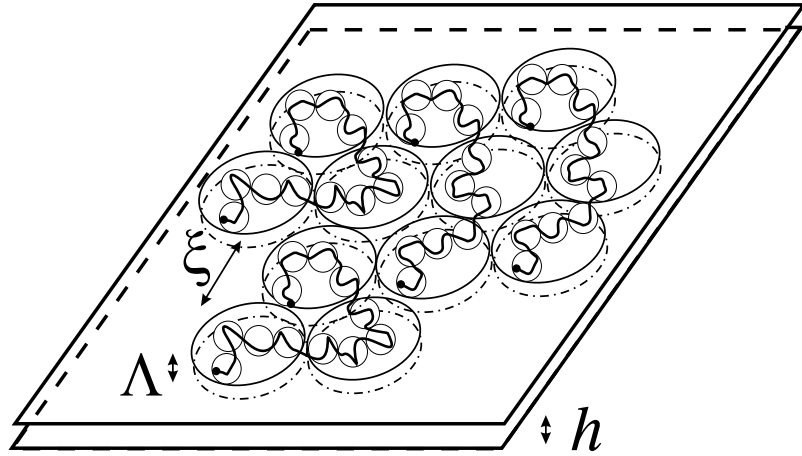


FIG. 7.4 – Vision «blob» des chaînes dans la région 2.

Le potentiel chimique a une contribution entropique liée au confinement,  $N/G$ , et une contribution osmotique,  $N/g$ , soit

$$\frac{\mu_{\text{pol}}}{N} \cong \frac{1}{G} + \frac{1}{g} \cong \frac{1}{h^{5/3}} + \frac{N^2\sigma^2}{h} \quad (7.10)$$

La contrainte exercée sur la surface est

$$\Pi \cong \frac{\sigma\mu_{\text{el}}}{h} + \frac{\sigma\mu_{\text{osm}}}{h} \cong \frac{N\sigma}{h^{8/3}} + \frac{N^3\sigma^3}{h^2} \quad (7.11)$$

L'extension latérale d'une chaîne, dans ce régime 2 est  $R_{\parallel} \cong \sigma^{-1/2}$ .

Lorsque la densité de greffage augmente, d'après (7.9), la longueur  $\xi$  décroît et nous entrons dans le regime 3 lorsque  $\xi \cong \Lambda$ , soit lorsque

$$h \cong \frac{1}{N^3\sigma^3} \quad (7.12)$$

### Région 3 : chaînes confinées et solution semi-diluée à 3 dimensions

Dans ce régime, les chaînes sont confinées, mais la taille du blob  $\xi$  est fixée par la fraction volumique  $\Phi \cong N\sigma/h$ , par analogie avec les solutions semi-diluées (Figure 7.5). La taille du blob de concentration est

$$\xi \cong \Phi^{-3/4} \cong \left( \frac{h}{N\sigma} \right)^{3/4} \quad (7.13)$$

Les polymères forment des chaînes Gaussiennes tri-dimensionnelles de blob  $\xi$ ,  $\Lambda \cong (\frac{G}{g})^{1/2}\xi$ , et à l'échelle supérieure à  $h$ , des chaînes Gaussiennes bi-dimensionnelles,  $R_{\parallel} \cong (\frac{N}{g})^{1/2}\Lambda$ . Bien entendu, la loi de puissance est identique dans les deux cas et

$$R_{\parallel} \cong \left( \frac{N}{g} \right)^{1/2} \xi \cong \frac{N^{3/8} h^{1/8}}{\sigma^{1/8}} \quad (7.14)$$

Le potentiel chimique s'écrit

$$\frac{\mu_{\text{pol}}}{N} \cong \frac{1}{G} + \frac{1}{g} \cong \frac{1}{h^{7/4}(N\sigma)^{1/4}} + \left( \frac{N\sigma}{h} \right)^{5/4} \quad (7.15)$$

et la contrainte exercée sur la surface est

$$\Pi \cong \frac{\sigma\mu_{\text{el}}}{h} + \frac{\sigma\mu_{\text{osm}}}{h} \cong \frac{(N\sigma)^{3/4}}{h^{11/4}} + \left( \frac{N\sigma}{h} \right)^{9/4} \quad (7.16)$$

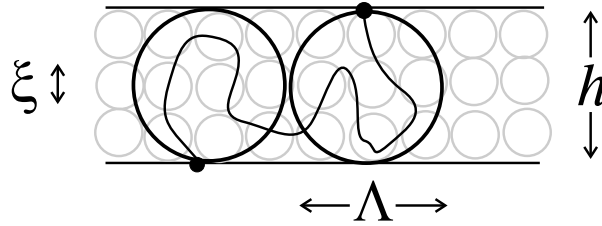


FIG. 7.5 – Vision «blob» d'une chaîne dans la région 3.

Lorsque la distance séparant les deux plans augmente et atteint la taille naturelle d'une chaîne en solution semi-diluée,  $R_{sd} \cong N^{1/2}\Phi^{-1/8}$ , les chaînes ne sont plus confinées. Ceci se produit lorsque  $G \cong N$ , soit

$$h \cong \frac{N^{3/7}}{\sigma^{1/7}} \quad (7.17)$$

### Région 4 : brosse compressée

Dans ce régime, la distance  $h$  est supérieure à la distance d'équilibre en solution semi-diluée,  $R_{sd}$ , et les chaînes sont étirées [130]. La longueur  $\xi$ , longueur de corrélation des interactions de volume exclu, est toujours donnée par l'équation (7.13) et l'excursion latérale des chaînes par l'équation (7.14). La structure d'une chaîne individuelle est analogue à celle d'une chaîne Gaussienne étirée à condition que l'on renormalise la taille d'un monomère par  $\xi$ . La chaîne forme donc une chaîne linéaire de blobs de taille  $\Lambda$ , appelés blobs élastiques [8] (cf. régime 3 du chapitre 6), dont la taille est fixée par la loi de Pincus [127] (chapitre 1) :

$$h \cong \frac{N}{G} \Lambda \quad (7.18)$$

Ces blobs se recouvrent latéralement et sont des chaînes Gaussiennes de blobs  $\xi$ , soit  $\Lambda \cong (G/g)^{1/2} \xi$  (Figure 7.6). Ainsi

$$\Lambda \cong \frac{N^{3/4}}{h^{3/4} \sigma^{1/4}} \quad (7.19)$$

Le potentiel chimique s'écrit donc

$$\frac{\mu_{\text{pol}}}{N} \cong \frac{1}{G} + \frac{1}{g} \cong \left( \frac{h}{N} \right)^{7/4} \sigma^{1/4} + \left( \frac{N\sigma}{h} \right)^{5/4} \quad (7.20)$$

Les chaînes étant étirées, la contrainte élastique change de signe et la contrainte totale exercée sur la surface s'écrit

$$\Pi \cong -\frac{\sigma \mu_{\text{el}}}{h} + \frac{\sigma \mu_{\text{osm}}}{h} \cong -\left( \frac{h}{N} \right)^{3/4} \sigma^{5/4} + \left( \frac{N\sigma}{h} \right)^{9/4} \quad (7.21)$$

Lorsque la densité de greffage diminue, l'énergie osmotique diminue jusqu'à ce que la pression osmotique s'équilibre avec la force élastique (et  $\Lambda \cong \xi$ ). La brosse est alors à l'équilibre et l'extension de la brosse est donnée par la loi d'Alexander-de Gennes

$$h \cong N \sigma^{1/3} \quad (7.22)$$

Cette équation définit la frontière inférieure de la région 4.

### Région 5 : brosse étirée

Pour des séparations supérieures à  $N \sigma^{1/3}$ , la brosse de polymères est étirée. La taille du blob élastique,  $\Lambda$ , est alors toujours fixée par la loi de Pincus, éq. (7.18). Pour des distances

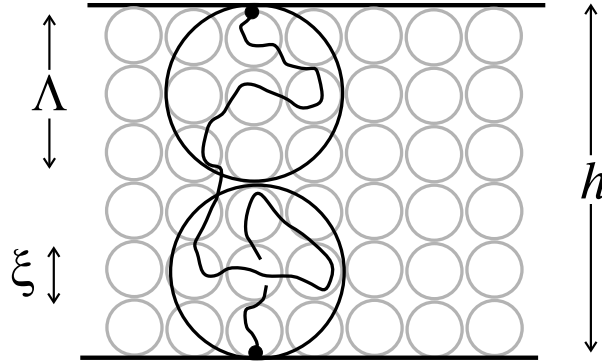


FIG. 7.6 – Vision «blob» d'une chaîne dans la région 4.

inférieures à  $\Lambda$ , les interactions de volume exclu ne sont plus écrantées, la statistique est auto-évitante :  $\Lambda \cong G^{3/5}$ . Ainsi,

$$\Lambda \cong \left(\frac{N}{h}\right)^{3/2} \quad (7.23)$$

Les polymères forment donc des chaînes linéaires de blobs  $\Lambda$ .

L'évaluation de la contribution des interactions de volume exclu est plus subtile. Bien que la distance séparant les chaînes soit supérieure à  $\Lambda$ , celles-ci se touchent, car l'extension latérale de la chaîne est une marche au hasard de blobs  $\Lambda$

$$R_{\parallel} \cong \left(\frac{N}{G}\right)^{1/2} \Lambda \cong \frac{N^{3/4}}{h^{1/4}} \quad (7.24)$$

Ainsi, pour des densités de greffage pas trop faibles, les blobs  $\Lambda$  des chaînes adjacentes entrent en contact, ce qui donne lieu à une contribution osmotique. Pour l'évaluer, on se place en champ moyen car les blobs sont décorrélés [16] : une chaîne est visualisée comme un gaz de blobs décorrélés de volume exclu  $v_{\Lambda} \cong \Lambda^3$  en nombre  $N_B \cong h/\Lambda$  par chaîne et en concentration  $\Phi_B \cong N_B \sigma / h$ . Le potentiel chimique associé s'écrit  $\mu_{int} \cong v_{\Lambda} N_B \Phi_B$  et le potentiel chimique total est

$$\frac{\mu_{pol}}{N} \cong \frac{1}{G} + \frac{\mu_{int}}{N} \cong \left(\frac{h}{N}\right)^{5/2} + \left(\frac{N \sigma^2}{h}\right)^{1/2} \quad (7.25)$$

La contrainte exercée sur la surface s'écrit

$$\Pi \cong -\frac{\sigma \mu_{el}}{h} + \frac{\sigma \mu_{osm}}{h} \cong -\left(\frac{h}{N}\right)^{3/2} \sigma + \left(\frac{N}{h}\right)^{3/2} \sigma^2 \quad (7.26)$$

## 7.2. Polymères connectant deux surfaces planes parallèles

---

Il est difficile d'associer une image géométrique à l'aide de blobs de concentration dans ce régime. La taille latérale du blob,  $\xi_{\parallel}$ , est fixée par la distance entre chaînes, soit

$$\xi_{\parallel} \cong \sigma^{-1/2} \quad (7.27)$$

les blobs recouvrant la surface de manière dense. Ces blobs sont constitués de chaînes Gaussiennes de blobs  $\Lambda$  appartenant à plusieurs chaînes adjacentes, soit  $\xi_{\parallel} \cong (g/G)^{1/2} \Lambda$ , ce qui conduit bien à  $1/g \cong \mu_{int}$  soit  $N/g$  blobs par chaîne. La taille de ces blobs dans la direction perpendiculaire est alors

$$\xi_{\perp} \cong \frac{g}{N} h \cong \frac{h^{3/2}}{N^{3/2} \sigma} \quad (7.28)$$

Bien entendu, ces blobs oblongs assez exotiques, sont uniquement un outil pour permettre éventuellement de retrouver la contribution osmotique à l'aide de l'«Ansatz»,  $k_B T$  par blob, et ils n'ont pas de véritable sens.

### Région 6 : chaînes isolées étirées

Enfin, lorsque l'excursion latérale des chaînes devient inférieure à la distance entre chaînes, nous entrons dans la région 6, où les chaînes étirées sont isolées les unes des autres. Cela arrive lorsque  $R_{\parallel} \leq \sigma^{-1/2}$ , soit d'après (7.24) pour

$$h \geq N^3 \sigma^2 \quad (7.29)$$

Les chaînes sont alors uniquement constituées de blobs élastiques, de taille  $\Lambda$  donnée par (7.23). Par continuité, le potentiel chimique s'écrit, dans ce régime,

$$\frac{\mu_{pol}}{N} \cong \frac{1}{G} + \frac{1}{N} \cong \left( \frac{h}{N} \right)^{5/2} + \frac{1}{N} \quad (7.30)$$

De même, la contrainte exercée sur la surface s'écrit

$$\Pi \cong -\frac{\sigma \mu_{el}}{h} + \frac{\sigma \mu_{osm}}{h} \cong -\left( \frac{h}{N} \right)^{3/2} \sigma + \frac{\sigma}{h} \quad (7.31)$$

On vérifie, à titre d'exemple, que les potentiels chimiques des régions 1 et 6 sont égaux pour  $h \cong N^{3/5}$ , la taille naturelle d'une chaîne isolée, ce qui fixe la frontière 1/6. Les régimes peuvent être divisés en deux groupes, selon que la contrainte,  $\Pi$ , exercée par les connecteurs sur les surfaces est répulsive (régions 1-4), ou attractive (régions 5 et 6).



## 7.3 Cas de deux objets rigides

### 7.3.1 Equilibre de la couche de connecteurs : caractéristiques universelles

Les objets rigides sont supposés immergés dans une solution de polymères. Comme les ancres peuvent explorer librement la surface de greffage, les chaînes sont en mesure d'adapter leur conformation et leur densité de greffage locale afin de minimiser leur énergie. De plus, nous supposons que le nombre de connecteurs peut varier et nous travaillons dans l'ensemble grand canonique. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, les polymères greffés par une seule extrémité sur les deux objets constituent un réservoir de connecteurs, ce qui fixe la valeur du potentiel chimique,  $\mu_{\text{tot}}$ , des connecteurs. Nous supposons par la suite que l'entropie de translation est négligeable devant  $\mu_{\text{osm}}$  et  $\mu_{\text{el}}$ . Cette hypothèse est vérifiée pour les très longues chaînes ( $N \gg 1$ ).

A potentiel chimique,  $\mu_{\text{tot}}$  [équ. (7.1)], constant, l'ensemble des configurations accessibles décrit un chemin dans le diagramme  $(\sigma, h)$ , représenté Figure 7.7. En particulier, on définit cinq hauteurs caractéristiques, correspondant aux hauteurs séparant les différents régimes pour ce chemin :

$$h_1 \cong \left( \frac{N}{\mu - 1} \right)^{3/5} \quad (7.32)$$

$$h_2 \cong N^{3/5} \left( \frac{2}{\mu} \right)^{3/5} \quad (7.33)$$

$$h_3 \cong \frac{N^{3/5}}{(\mu - 1)^{1/10}} \quad (7.34)$$

$$h_4 \cong N^{3/5} \left( \frac{\mu}{2} \right)^{2/5} \quad (7.35)$$

$$h_5 \cong N^{3/5} (\mu - 1)^{2/5} \quad (7.36)$$

où nous avons noté,  $\mu = \mu_{\text{tot}} - \mu_{\text{ancr}}$ , qui est également une constante caractéristique du polymère.

Remarquons que les régimes 1 et 6 sont particuliers. En effet, d'après les équations (7.6) et (7.30),  $h$  est indépendant de  $\sigma$  dans ces deux régions. Ainsi, les hauteurs accessibles aux polymères connecteurs sont  $h_1 \leq h \leq h_5$ . En réalité, dans ces régions, le terme entropique à 2 dimensions,  $\ln \sigma$ , que nous avons négligé dans  $\mu_{\text{tot}}$ , impose une légère dépendance de

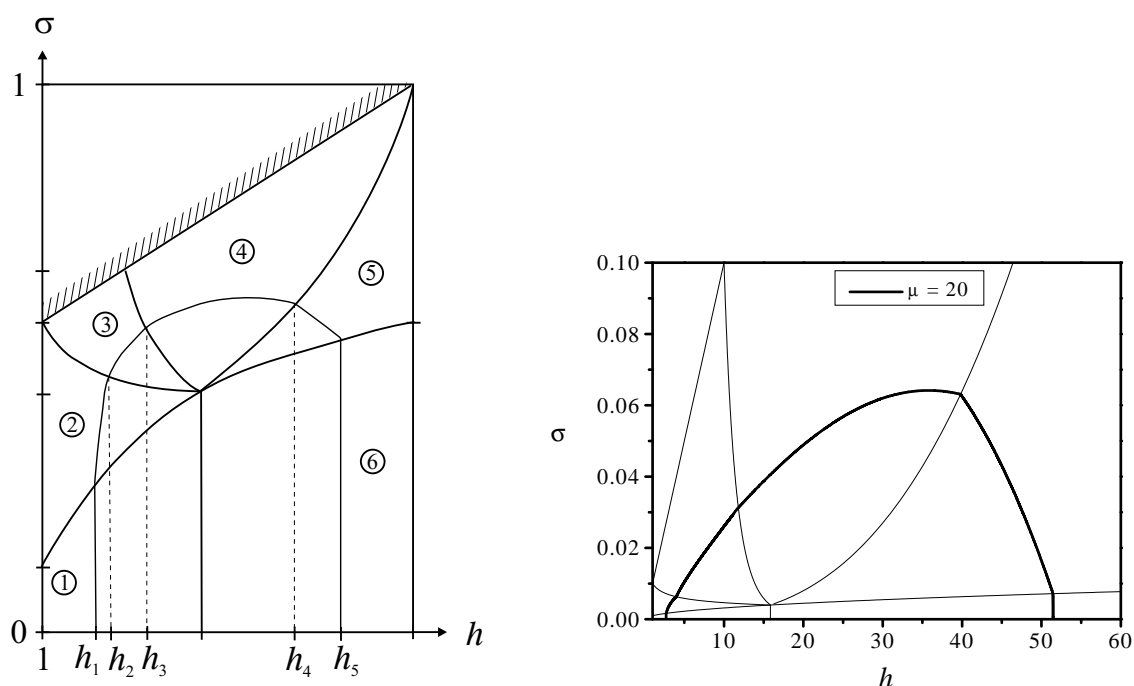


FIG. 7.7 – A gauche : schéma représentant le chemin à potentiel chimique constant dans le diagramme de la Figure 7.3 et définition des hauteurs caractéristiques,  $h_i$ . A droite : résolution numérique dans le cas  $\mu = 20$  et  $N = 100$ .

$h$  avec  $\sigma$ . Négliger ce terme conduit donc à négliger ces zones externes, où les polymères sont dans le régime dilué.

Considérons une géométrie quelconque, comme représentée sur la Figure 7.8. Les deux surfaces en regard ne sont pas parallèles, si bien que la distance les séparant,  $h(x)$  varie avec la position  $x$ . Les connecteurs se positionnent donc afin de minimiser leur énergie libre. Nous faisons l'approximation suivante : les connecteurs polymères restent globalement droits sur toute la distance séparant les deux objets. Par droit, nous signifions que toute flexion des polymères (ou des chaînes de blobs formant les polymères) est négligée. Par conséquent, nous supposons que les chaînes ne sont pas forcément normales aux surfaces solides, et que les blobs restent de taille constante sur  $h$ . Cette hypothèse d'une description continue est justifiée dans la limite où l'échelle caractéristique de variation de la hauteur est grande devant la taille d'une chaîne.

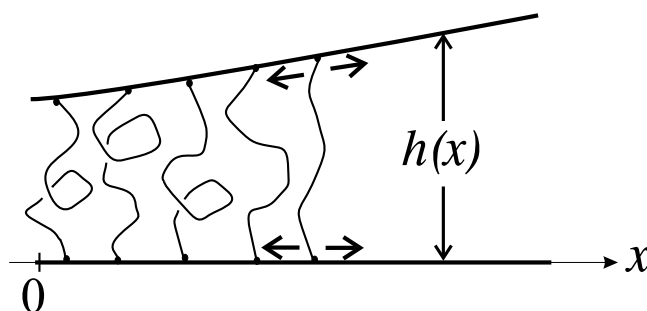


FIG. 7.8 – Deux objets quelconques connectés par des polymères mobiles.

Nous utilisons donc le diagramme 7.3, en supposant que localement aux points d'ancrage, les chaînes sont greffées sur des objets plans parallèles. Les connecteurs vont alors se situer dans une région localisée, définie par  $h_1 \leq h(x) \leq h_5$ . En effet, dans les régions définies par  $h(x) < h_1$  et  $h(x) > h_5$ , le coût en énergie nécessaire à un connecteur pour s'y placer est trop important et l'ancre du connecteur se décroche d'un des deux objets. Pour  $h(x) < h_1$ , c'est le coût entropique dû au confinement qui est responsable du décrochage, tandis que pour  $h(x) > h_5$ , les chaînes sont trop fortement étirées. Ainsi, à l'équilibre, cette zone est vide de chaînes.

La position précise et l'étendue de la zone effectivement connectée vont dépendre de la forme particulière des objets. En effet, les hauteurs  $h_1$  et  $h_5$  sont caractéristiques des polymères et sont indépendantes de la géométrie de l'objet. Si les surfaces sont pratiquement parallèles, alors la zone connectée sera importante, la hauteur  $h(x)$  variant très faiblement avec  $x$ . En revanche, si  $h(x)$  varie rapidement, alors l'aire de la surface connectée sera petite. Nous étudions dans la partie suivante le cas particulier d'une sphère et d'un plan.

### 7.3.2 Sphère connectée à un plan

Plaçons nous dans la situation où les deux objets connectés sont un objet plan et un objet sphérique, de rayon  $R$ , maintenus à une distance minimale  $d$  (Figure 7.9). Nous étudions tout d'abord la conformation des connecteurs polymères, puis nous estimons la force nécessaire pour séparer ces deux objets. Nous établissons ainsi la relation force-distance lorsqu'on fait varier la position des objets. Enfin, nous déduisons le «potentiel

d'interaction» effectif créé par les connecteurs.

#### Conformations des chaînes

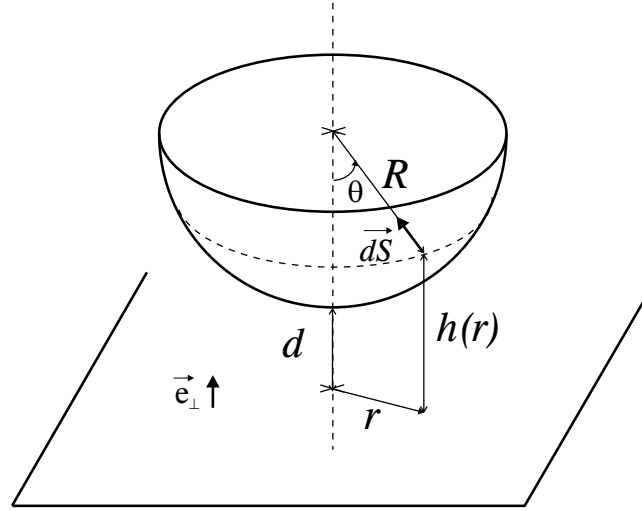


FIG. 7.9 – Géométrie sphère-plan.

La distance séparant les deux objets,  $h$ , varie de  $d$  (distance minimale) à  $d + R$  selon

$$h(r) = R + d - \sqrt{R^2 - r^2} \quad (7.37)$$

où  $r$  est la distance à l'axe de symétrie mesurée sur la surface plane. Nous notons les rayons caractéristiques  $r_i$  déterminés par  $h(r_i) = h_i$  où  $i = 1-5$ . En fonction de la position de  $d$  par rapport aux hauteurs  $h_i$ , plusieurs situations se présentent (Figure 7.10) :

- Lorsque  $d < h_1$ , les polymères forment une couronne cylindrique de rayon interne,  $r_1$ , et de rayon externe,  $r_5$ . Un trou vide de chaînes est donc présent au centre du système.
- Lorsque  $d > h_5$ , plus aucune chaîne ne connecte les deux objets qui sont totalement séparés.
- Entre ces deux situations extrêmes, les chaînes vont occuper un espace plein, situé entre les deux objets, et délimité par un cylindre de rayon  $r_5$ .

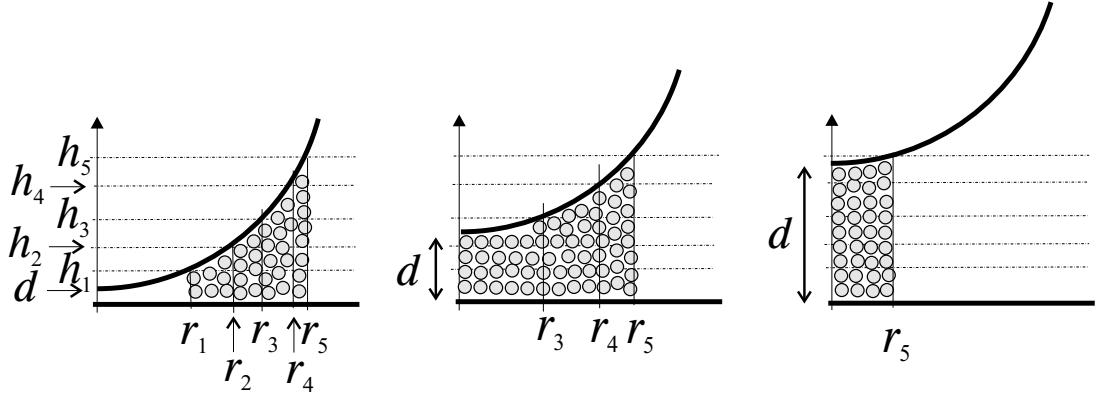


FIG. 7.10 – Evolution de la couche de connecteurs lorsque la distance minimale  $d$  augmente.

Dans le dernier cas, plusieurs zones sont distinguées dans lesquelles les chaînes sont respectivement confinées à 2 dimensions ( $0 \leq r \leq r_2$ , régime 2), à 3 dimensions ( $r_2 \leq r \leq r_3$ , régime 3), ou forment une brosse compressée ( $r_3 \leq r \leq r_4$ , régime 4) ou étirée ( $r_4 \leq r \leq r_5$ , régime 5).

### Relation force-distance

Supposons qu'un opérateur exerce une force  $\vec{F}$  sur la sphère tout en gardant l'objet plan fixe, afin de maintenir, à l'équilibre, les deux objets à une distance donnée,  $d$ . Quelle est l'intensité,  $F$ , de la force de réaction, exercée par les polymères connecteurs sur ces deux objets lors de ce processus ?

Comme nous supposons que les chaînes restent perpendiculaires à la surface plane, elles ne sont pas normales à la sphère. Par conséquent, pour des raisons de symétrie, il nous suffit de considérer la composante perpendiculaire à la surface plane. En effet, la somme des composantes parallèles pour un rayon  $r$  donné est nulle. La force totale,  $F$ , s'écrit alors

$$F = \int_{\text{surface}} (\Pi_{\text{osm}} + \Pi_{\text{el}}) d\vec{S} \cdot \vec{e}_{\perp} \quad (7.38)$$

Dans cette géométrie (Figure 7.9), on a  $d\vec{S} \cdot \vec{e}_{\perp} = 2\pi R^2 \cos \theta \sin \theta d\theta$  où l'angle  $\theta$  est défini par  $r = R \sin \theta$ . D'après (7.37),  $d\vec{S} \cdot \vec{e}_{\perp} = 2\pi(R + d - h)dh$ . Ainsi, la force s'écrit,

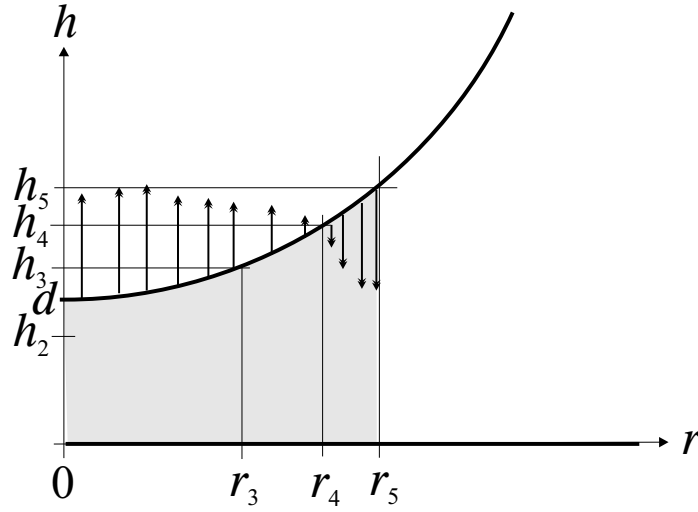


FIG. 7.11 – Schéma de la répartition locale des forces lorsque  $h_2 < d < h_3$ . Les chaînes situées dans l'espace délimité par  $r_4$  repoussent la sphère, tandis que celles situées dans la couronne, définie par  $r_4 < r < r_5$ , attirent la sphère.

de façon très générale,

$$F = \int_d^{h_5} 2\pi(R + d - h) [\Pi_{\text{osm}}(h) + \Pi_{\text{el}}(h)] dh \quad (7.39)$$

L'intégrale dans (7.39) est découpée en différentes intégrales correspondant à chaque régime, les expressions de  $\Pi_{\text{osm}}$  et  $\Pi_{\text{el}}$  étant données par les équations (7.11), (7.16), (7.21) et (7.26), selon le régime considéré (Figure 7.11). De même, la relation  $\sigma(h)$  nécessaire pour calculer ces intégrales est issue des équations (7.10), (7.15), (7.20) et (7.25).

Sur la Figure 7.12 sont représentées les variations de  $F(d)$  ainsi que celles de la contribution osmotique,  $F_{\text{osm}}(d)$  et la contribution élastique,  $F_{\text{el}}(d)$ . Cette courbe peut être divisée en deux parties. Pour les courtes distances,  $d < d^*$ ,  $F(d) > 0$ , ce qui signifie que les connecteurs repoussent les deux objets. Pour les grandes distances,  $d > d^*$ , la force devient négative,  $F(d) < 0$ , et les connecteurs exercent une force de rappel entre les deux objets. La distance d'équilibre,  $d^*$ , est située entre  $h_3$  et  $h_4$ .

Analysons cette courbe plus en détail. On observe que pour les très courtes distances,  $d < h_1$ , la force augmente. En effet, le trou se remplit de chaînes au fur et à mesure que

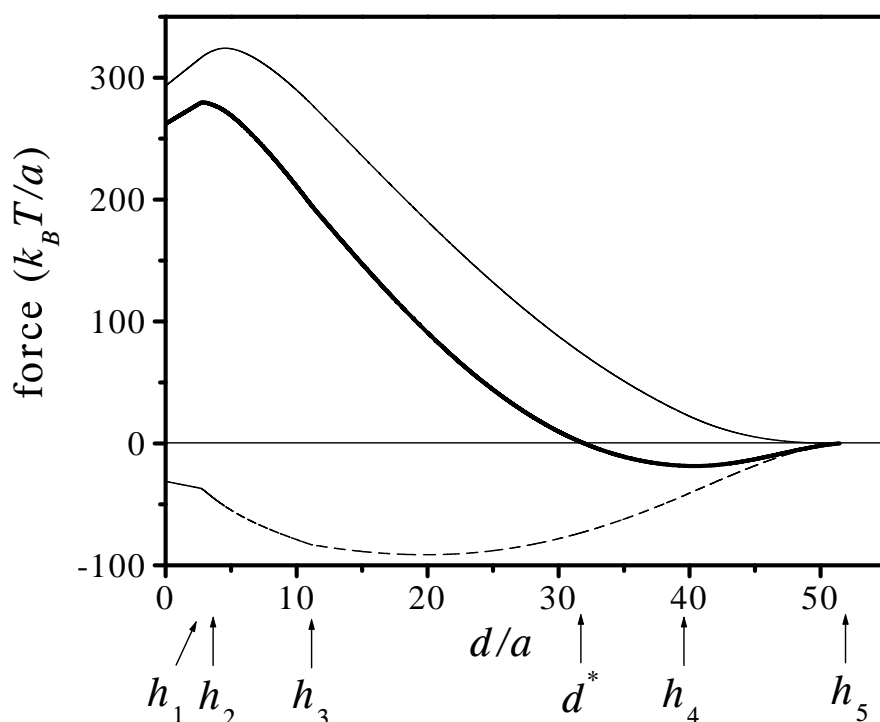


FIG. 7.12 – Variations des contributions osmotique,  $F_{\text{osm}}$ , (trait plein) et élastique,  $F_{\text{el}}$ , (trait en pointillés) en fonction de  $d$  pour  $R = 55$ ,  $N = 100$  et  $\mu = 20$  ( $h_1 = 2.7$ ,  $h_2 = 3.9$ ,  $h_3 = 11.1$ ,  $h_4 = 39.8$  et  $h_5 = 51.5$ ). La courbe en trait gras représente la résultante de ces deux contributions. Le point d'équilibre,  $d^*$ , vaut ici  $d^* = 31.96$ .

$d$  augmente et la force osmotique croît. Une fois le trou rempli, la force  $F$  diminue, car d'une part,  $F_{\text{osm}}$  diminue, les chaînes étant de moins en moins compressées et, d'autre part, les chaînes situées à l'extérieur de la couronne exercent une force élastique de rappel de plus en plus importante. Puis les variations de  $F_{\text{el}}$  s'inversent, le nombre de chaînes étirées diminuant. En  $d = d^*$ , la force osmotique et la force élastique se compensent exactement. Enfin, pour des séparations plus grandes que  $d^*$ , la force osmotique est négligeable et la force totale est négative jusqu'à s'annuler en  $h_5$ , lorsque plus aucune chaîne ne connecte les deux objets.

Différentes courbes de force,  $F(d)$ , sont représentées sur la Figure 7.13 pour diffé-

### 7.3. Cas de deux objets rigides

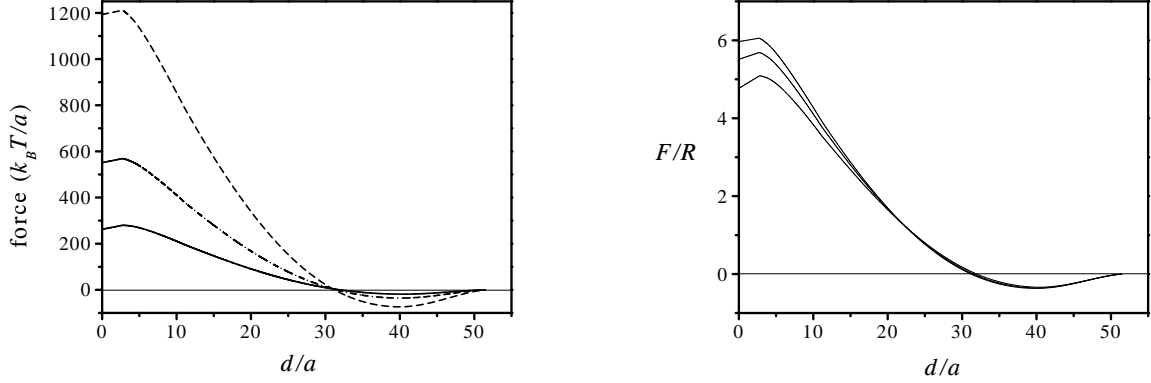


FIG. 7.13 – A gauche : Variations de la force,  $F$ , en fonction de  $d$  pour  $R = 55$  (trait plein),  $R = 100$  (traits et points) et  $R = 200$  (trait en pointillés) ( $N = 100$ ,  $\mu = 20$ ). A droite : Variations de la force divisée par  $R$ ,  $F/R$ , pour les 3 mêmes rayons.

rentes valeurs de  $R$ . On constate que la force augmente avec  $R$ , à  $d$  constant. En effet, d'après l'éq. (7.39),  $F(R, d)$  est une fonction affine de  $R$  et peut donc s'écrire sous la forme :  $F(R, d) = R F_1(d) + F_2(d)$ . D'après (7.37), lorsque  $R$  augmente, l'aire de la surface connectée,  $\Sigma = \pi r_5^2$ , augmente linéairement avec  $R$ . Le nombre de connecteurs augmente également, ce qui conduit à un accroissement de  $F$ . L'analyse des courbes montre, par ailleurs, que pour  $d > h_3$ , on a  $F_2(d) \ll R F_1(d)$  et, dans cet intervalle, toutes les courbes  $F(d)/R$  se superposent (cf. Figure 7.13). Ainsi, la distance d'équilibre  $d^*$ , située entre  $h_3$  et  $h_4$ , ne varie que très faiblement avec  $R$ .

#### Distance d'équilibre

Les Figures (7.12) et (7.13) montrent que  $h_3 < d^* < h_4$ . La distance d'équilibre  $d^*$  est donc définie par

$$\begin{aligned}
 0 &= 2\pi \int_{d^*}^{h_4} (R + d^* - h) \left[ \left( \frac{N\sigma_4(h)}{h} \right)^{9/4} - \left( \frac{h}{N} \right)^{3/4} \sigma_4^{5/4}(h) \right] dh \\
 &+ 2\pi \int_{h_4}^{h_5} (R + d^* - h) \left[ \left( \frac{N}{h} \right)^{3/2} \sigma_5^2(h) - \left( \frac{h}{N} \right)^{3/2} \sigma_5(h) \right] dh
 \end{aligned} \tag{7.40}$$



## Chapitre 7. Connecteurs polymères mobiles

---

où  $\sigma_4(h)$  et  $\sigma_5(h)$  sont définies implicitement par les équations (7.20) et (7.25). L'équation (7.40) est fortement non-linéaire et pour déduire une expression analytique approchée de  $d^*(N, \mu, R)$ , nous supposons que dans le régime 4 [équation (7.20)],  $G/g \gg 1$ , c'est-à-dire que l'énergie élastique d'une chaîne est négligeable devant l'énergie osmotique. Cette hypothèse est grossière, notamment près de la frontière  $4/5$ , c'est-à-dire pour  $h \cong h_4 = N^{3/5}(\mu/2)^{2/5}$  et nous la discuterons *a posteriori*. On obtient dans cette approximation

$$\sigma_4(h) \simeq \frac{\mu^{4/5}h}{N^{9/5}} \left[ 1 - \frac{2^{6/5}}{5} \left( \frac{h}{h_4} \right)^2 \right] \quad (7.41)$$

L'équation (7.40) conduit alors, aux grands rayons de courbure  $R$ , à

$$d^* = A(\mu)h_4 \left[ 1 + B(\mu)\frac{h_4}{R} + o\left(\frac{h_4}{R}\right) \right] \quad (7.42)$$

où  $A(\mu)$  et  $B(\mu)$  dépendent faiblement de  $\mu$  et sont définis de manière implicite par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{7.2^{1/5}}{15}A^3 - A + 1 - \frac{7.2^{1/5}}{15} \\ &- \frac{1}{2^{4/5}} \left\{ \left[ \left( \frac{h_5}{h_4} \right)^3 - 1 \right] - 4 \left[ \left( \frac{h_5}{h_4} \right)^{1/2} - 1 \right] - \frac{2}{11} \left[ \left( \frac{h_5}{h_4} \right)^{11/2} - 1 \right] \right\} \\ B &= -\frac{(1-A^2)}{2(A - \frac{7.2^{1/5}}{5}A^3)} \left[ 1 - \frac{7}{5.2^{4/5}}(1+A^2) \right] + \frac{1}{(A - \frac{7.2^{1/5}}{5}A^3)} \\ &\times \left\{ \frac{3}{4.2^{4/5}} \left[ \left( \frac{h_5}{h_4} \right)^4 - 1 \right] - \frac{2^{6/5}}{3} \left[ \left( \frac{h_5}{h_4} \right)^{1/2} - 1 \right] - \frac{2^{1/5}}{13} \left[ \left( \frac{h_5}{h_4} \right)^{11/2} - 1 \right] \right\} \end{aligned} \quad (7.43)$$

Notons que  $h_5/h_4 = 2(1 - \mu^{-1})$  donc, dans la limite  $\mu \gg 1$ ,  $h_5 \cong 2h_4$  et on trouve  $A_\infty = 0.504$  et  $B_\infty = 0.085$ .

La Figure 7.14 représente les variations de  $d^*$  avec  $\mu$  et  $R$ , calculées sans aucune approximation. Nous constatons que les dépendances en  $\mu$  et  $R$  de l'équation approchée (7.42) sont bien vérifiées. Ces courbes montrent par ailleurs que malgré une approximation assez grossière dans le calcul de (7.42), nous obtenons les bons signes pour les coefficients numériques  $A(\mu)$  et  $B(\mu)$ , mais leur valeur n'est, en revanche, pas correcte, car extrêmement sensible aux approximations faites et aux coefficients numériques des lois d'échelle comme ceux de l'éq. (7.20). Les valeurs données ci-dessus ne sont qu'indicatives (les valeurs issues de la Figure 7.14 sont  $A(\mu = 40) = 0.78$  et  $B(\mu = 40) = 0.035$ ). Ainsi,  $d^*$  ne varie que très

### 7.3. Cas de deux objets rigides

faiblement avec la courbure de la sphère et on peut écrire, en ne gardant que les lois de puissance :

$$d^* \simeq A_\infty N^{3/5} \mu^{2/5} \left( 1 + B_\infty \frac{N^{3/5} \mu^{2/5}}{R} \right) \quad (7.45)$$

L'interprétation du signe de la dépendance en  $1/R$ , déterminé par la somme de plusieurs coefficients, est très difficile.

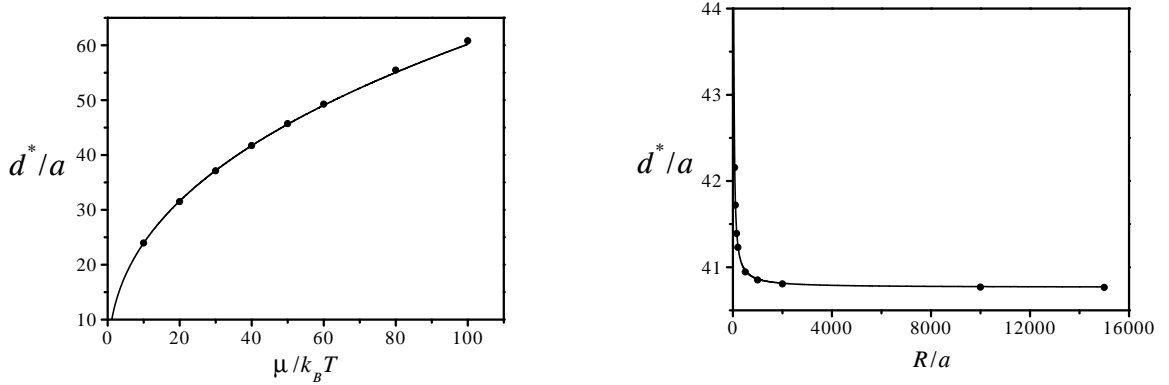


FIG. 7.14 – Variations de la distance d'équilibre,  $d^*$ , en fonction de  $\mu$  pour  $R = 100$  (à gauche) et de  $R$  pour  $\mu = 40$  (à droite). Les symboles sont les résultats numériques, alors que les courbes sont les lois de puissance respectivement  $\mu^{2/5}$  et  $1/R$  ( $N = 100$ ).

#### Potentiel d'interaction

A partir de la force,  $F(d)$ , on détermine le potentiel d'interaction,  $W(d)$ , entre les deux objets, comme :

$$W(d) = \int_d^{h_5} F(l) dl \quad (7.46)$$

D'après l'allure de  $F(d)$  représentée Figure 7.12, celui-ci est la somme de deux termes :

- un partie répulsive pour les petites distances,  $d$ , liée à la pression osmotique dans la couche qui repousse les objets ;
- un terme attractif pour les «grandes» distances,  $d$  (avec  $d \leq h_5$ ) lié à la force élastique qui attire les objets.

## Chapitre 7. Connecteurs polymères mobiles

Comme pour les très petites distances,  $0 < d < h_3$ ,  $W(d)$  est très répulsif, nous nous intéressons à la région  $h_3 \leq d \leq h_5$ . Dans cet intervalle, le potentiel d'interaction s'écrit formellement

$$\begin{aligned}
 W(d) = & \Theta(h_4 - d) \int_d^{h_4} dl \int_l^{h_4} 2\pi(R + l - h) \left[ \left( \frac{N\sigma_4(h)}{h} \right)^{9/4} - \left( \frac{h}{N} \right)^{3/4} \sigma_4^{5/4}(h) \right] dh \\
 & + \Theta(h_4 - d) \int_d^{h_4} dl \int_{h_4}^{h_5} 2\pi(R + l - h) \left[ \left( \frac{N}{h} \right)^{3/2} \sigma_5^2(h) - \left( \frac{h}{N} \right)^{3/2} \sigma_5(h) \right] dh \\
 & + \int_{\max(h_4, d)}^{h_5} dl \int_l^{h_5} 2\pi(R + l - h) \left[ \left( \frac{N}{h} \right)^{3/2} \sigma_5^2(h) - \left( \frac{h}{N} \right)^{3/2} \sigma_5(h) \right] dh \quad (7.47)
 \end{aligned}$$

où  $\Theta(x)$  est une marche de Heaviside [ $\Theta(x) = 1$  pour  $x > 0$  et 0 pour  $x < 0$ ].

Cherchons la loi d'échelle suivie par  $W(d)$  pour les grands rayons de courbure  $R$ . Pour  $h_3 < d < h_5$ , les distances  $h$  et  $d$  sont de l'ordre de  $N^{3/5}\mu^{2/5}$ . Ainsi, en renormalisant les

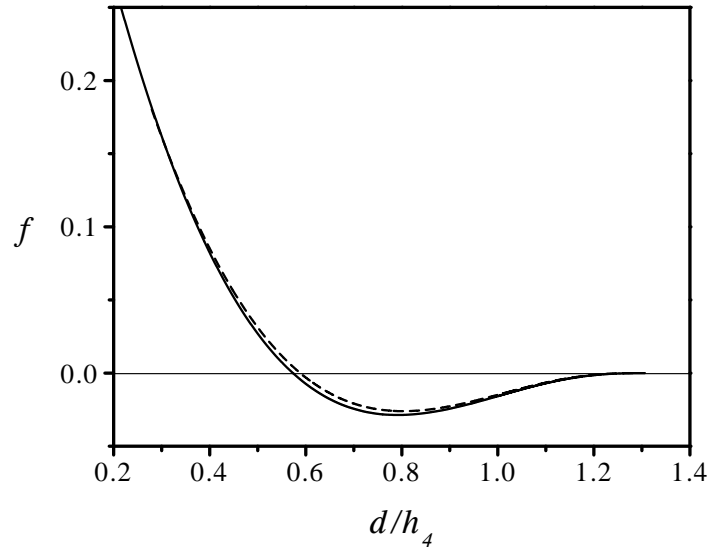


FIG. 7.15 – Potentiel d'interaction renormalisé selon l'équation (7.48) en fonction de  $d/h_4$ . Trait plein :  $N = 100$ ,  $\mu = 40$ ,  $R = 120$  ; trait en pointillés :  $N = 100$ ,  $\mu = 20$ ,  $R = 55$ .

### 7.3. Cas de deux objets rigides

distances par  $N^{3/5}\mu^{2/5}$  et les densités de greffage,  $\sigma$ , par  $(\mu/N)^{6/5}$ , on trouve

$$W(d) \simeq R \frac{\mu^{13/5}}{N^{3/5}} f\left(\mu, \frac{d}{N^{3/5}\mu^{2/5}}\right) \quad (7.48)$$

où  $f(\mu, x)$  est une fonction sans dimension représentée sur la Figure 7.15. On observe que  $f$  dépend très faiblement de  $\mu$  et de  $R$ , de la même manière que les coefficients  $A$  et  $B$  dépendaient très faiblement de  $\mu$  dans l'équation (7.42). On réécrit donc le potentiel d'interaction plus simplement comme

$$W(d) \simeq R \frac{\mu^{13/5}}{N^{3/5}} f\left(\frac{d}{N^{3/5}\mu^{2/5}}\right) \quad (7.49)$$

On observe que  $W$  est positif (interaction répulsive) pour  $d < 0.6 h_4$ , puis il devient négatif (interaction attractive). Le minimum est atteint pour  $d^*$  puis  $W(d)$  croît jusqu'à s'annuler pour  $d = h_5$ .

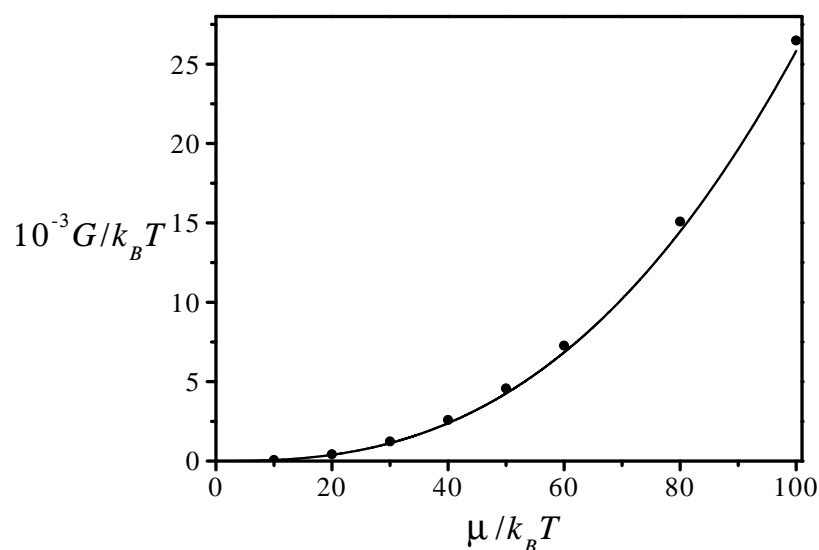


FIG. 7.16 – *Energie d'adhésion,  $G$  en fonction de  $\mu$ . Les symboles sont les résultats numériques et la courbe, la loi  $\mu^{13/5}$  ( $N = 100$ ,  $R = 100$ ).*

L'énergie d'adhésion,  $G$ , des deux objets est définie comme le travail nécessaire à l'opérateur pour séparer les deux objets et d'après (7.49), comme  $d^* \simeq N^{3/5}\mu^{2/5}$ , on a aux

grands rayons de courbures

$$G = -W(d^*) \sim R\mu^{13/5}N^{-3/5} \quad (7.50)$$

Sur la Figure 7.16 sont représentées les variations de  $G(\mu)$ . Elle montre que la loi en  $\mu^{13/5}$  s'ajuste bien avec les résultats numériques, ce qui prouve que la fonction  $f(\mu, \text{cte})$  ne dépend que très faiblement de  $\mu$ . Plus on s'écarte de la région  $h_4 < d < h_5$ , moins la fonction  $f(\mu, \frac{d}{N^{3/5}\mu^{2/5}})$  est universelle, le rapport  $\frac{d}{N^{3/5}\mu^{2/5}}$  devenant dépendant de  $\mu$ .

L'étude des petites oscillations autour de la position d'équilibre,  $d^*$ , permet de déduire la loi d'échelle de la constante de raideur,  $k$ , de la force de rappel,  $F = \frac{1}{2}k(d - d^*)^2$

$$k = \left. \frac{d^2W}{dl^2} \right|_{d^*} \cong \frac{k_B T}{a^3} R \left( \frac{\mu}{N} \right)^{9/5} \quad (7.51)$$

### 7.3.3 Sensibilité à la courbure

Comment se modifie l'ensemble des résultats précédents lorsque la surface plane se courbe avec une courbure  $1/R'$ ? Il est assez aisé d'étendre ces résultats au cas où les deux objets sont identiques, c'est-à-dire lorsque  $R = R'$ . En effet, dans ce cas, la distance,  $h(r)$ , qui sépare les deux objets s'écrit

$$h(r) = 2R + d - 2\sqrt{R^2 - r^2} \quad (7.52)$$

La force entre deux sphères,  $F_{s/s}$ , se déduit alors de la force exercée entre une sphère et un plan,  $F_{s/p}$ , selon le changement de variable :

$$F_{s/s}(R, d) = \frac{1}{4}F_{s/p}(2R, d) \quad (7.53)$$

Comme nous avons vu précédemment (Figure 7.13) que  $F_{s/p}(R, d) \sim RF_1(d)$  pour les grands  $R$ , nous trouvons donc

$$F_{s/s}(R, d) \simeq \frac{1}{2}F_{s/p}(R, d) \quad (7.54)$$

En effet, dans le cas de deux sphères, l'aire projetée de la surface connectée est inférieure au cas d'une sphère et un plan (à  $N$ ,  $\mu$  et donc  $h_5$  fixés) et le nombre de chaînes qui connectent les deux objets est plus petit. C'est la raison pour laquelle l'intensité de la force, qui dépend fortement du nombre de chaînes connectées, diminue.

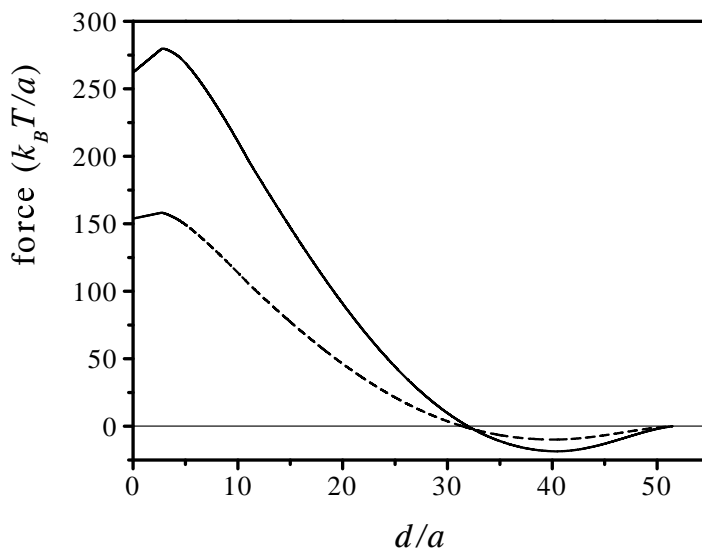


FIG. 7.17 – Variations de la force,  $F_{s/s}$ , en fonction de  $d$  dans le cas de 2 sphères (trait en pointillés) et d'une sphère et d'un plan,  $F_{s/p}$  (trait plein) ( $R = 55a$ ,  $N = 100$ ,  $\mu = 20$ ).

Sur la Figure 7.17 sont représentées les variations de  $F_{s/s}(d)$  et  $F_{s/p}(d)$  pour  $R = 55$ ,  $N = 100$  et  $\mu = 20$ . On constate qu'il y a bien un rapport à peu près égal à 2 entre les deux forces. En revanche, la distance d'équilibre,  $d^*$  est sensiblement identique, même si  $d_{s/s}^*$  est légèrement inférieure à  $d_{s/p}^*$ . D'après l'équation (7.42), on a bien  $d_{s/s}^*(R) = d_{s/p}^*(2R) \lesssim d_{s/p}^*(R)$ .

Enfin, d'après l'éq. (7.53), le potentiel d'interaction se transforme, pour les grands rayons de courbure, en

$$W_{s/s}(R, d) \simeq \frac{1}{2} W_{s/p}(d) \quad (7.55)$$

Nous pouvons donc déduire qualitativement l'effet de la courbure sur la configuration du système. Supposons qu'un objet A, par exemple sphérique, soit connecté à un objet B présentant plusieurs facettes de courbures différentes (Figure 7.18). A l'équilibre, la situation où l'objet B est connecté par sa facette la plus plate est favorisée par rapport à celle où B est connecté à un de ses «coins», de courbure plus importante.

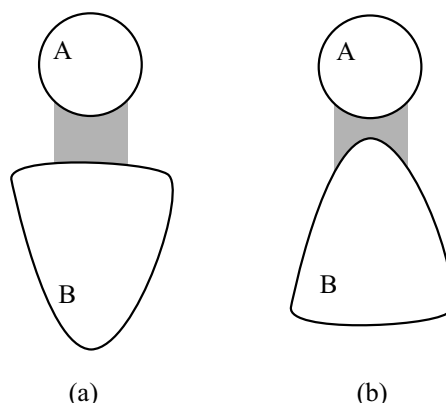


FIG. 7.18 – Dans le cas (a), l'objet B présente aux connecteurs une courbure plus faible que dans le cas (b). Il est donc favorisé.

### 7.3.4 Résumé

Dans cette partie, nous reprenons les résultats essentiels, concernant les caractéristiques de la couche de connecteurs polymères et de l'interaction entre deux objets rigides identiques. Nous nous limitons à des résultats sous forme de lois d'échelle et valables lorsque le plus petit rayon de courbure des deux objets,  $R$ , est grand devant la taille caractéristique des chaînes polymères.

#### Caractéristiques de la couche

A potentiel chimique des chaînes,  $\mu$ , constant, la couche occupe une région située entre les deux objets de surface  $\Sigma = \pi r_5^2 \cong \pi R h_5 \cong R N^{3/5} \mu^{2/5}$ . La taille maximale des chaînes est  $h_5 \cong N^{3/5} \mu^{2/5}$  et la distance d'équilibre entre les deux objets s'écrit  $d^* \cong N^{3/5} \mu^{2/5} (1 + B \frac{N^{3/5} \mu^{2/5}}{R})$  où  $B \simeq 10^{-2}$  [équation (7.42)]. Cette distance d'équilibre diminue donc très faiblement avec  $R$ .

La contrainte exercée par la couche sur les deux objets est fortement inhomogène. Schématiquement, on peut diviser la couche de connecteurs à l'équilibre en deux régions distinctes (Figure 7.19) :

- les chaînes formant la couronne extérieure (pour  $h_4 < h < h_5$ ) exercent une tension

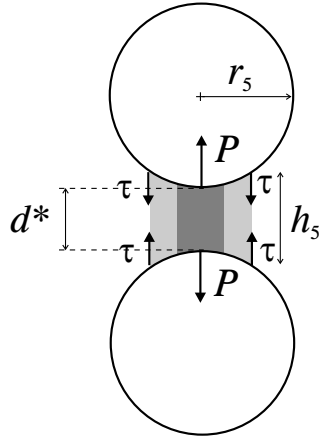


FIG. 7.19 – La couronne extérieure exerce une tension de ligne,  $\tau$ , qui, à l'équilibre est égale à la pression répulsive,  $P$ , appliquée par la «pastille» interne.

de ligne attractive (en unités  $k_B T/a$ )

$$\tau \cong \frac{F(d = h_4)}{2\pi r_5} \simeq \frac{\mu^2 R^{1/2}}{N^{3/2}} \quad (7.56)$$

- les chaînes situées au centre forment une «pastille» qui exerce une pression,  $P$ , répulsive qui est définie, les objets étant à l'équilibre, par  $\pi r_5^2 P = 2\pi r_5 \tau$ , soit (en unités  $k_B T/a^3$ )

$$P \simeq \left( \frac{\mu}{N} \right)^{9/5} \quad (7.57)$$

Si l'objet est constitué d'une membrane formée par une bicouche lipidique, l'inhomogénéité de la contrainte conduirait automatiquement à une relaxation vers un état de courbure beaucoup plus petite. Ces résultats s'appliquent donc plutôt à des objets solides recouverts de surfactants permettant le greffage des connecteurs.

### Caractéristiques de l'interaction

Le potentiel d'interaction,  $W(d)$ , entre les deux objets est donné par l'équation (7.48). Il est schématisé sur la Figure 7.20. Il s'agit d'un pseudo-potential à très courte distance. Sa portée est  $h_5 \cong N^{3/5} \mu^{2/5}$  et  $W(d > h_5) = 0$ . Il est minimum pour la distance d'équilibre  $d^*$ , et la «profondeur du puits» est égale à l'énergie d'adhésion soit  $G \simeq R\mu^{13/5}/N^{3/5}$ .



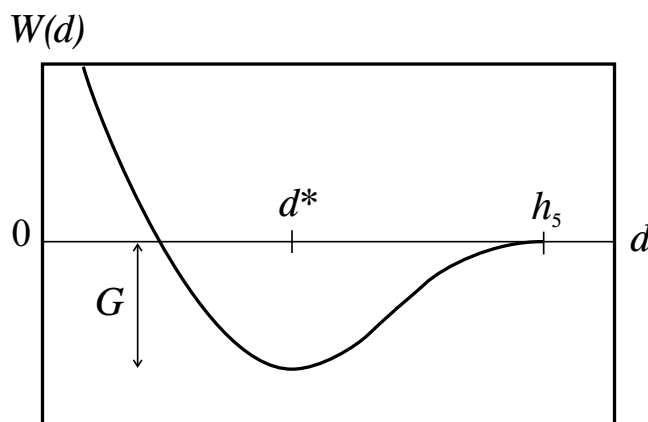


FIG. 7.20 – Allure du potentiel d'interaction,  $W(d)$ .

La force critique,  $F_c$ , nécessaire pour séparer les deux objets est obtenue lorsque  $F(d)$  est minimum :

$$F_c = F_{\min} \cong R \frac{\mu^{11/5}}{N^{6/5}} \quad (7.58)$$

En effet, si l'opérateur applique une force supérieure à  $F_c$  en valeur absolue, alors la distance séparant les deux objets va augmenter. Mais la couche de polymères ne peut alors plus équilibrer  $F_c$  puisque, d'après la Figure 7.12,  $F(d > d_1) < F_c$ . Les connecteurs exercent une force de traction trop faible et les objets vont s'éloigner irrémédiablement.

## 7.4 Déformation d'un objet flexible

### 7.4.1 Présentation du système

Dans cette partie, nous étudions une vésicule, dont la membrane est souple, connectée par des polymères à un substrat plan et fixe. Nous étudions le cas d'école qui consiste à négliger l'énergie de déformation de la membrane. La vésicule est donc supposée infiniment flexible. En réalité, il faudrait prendre en compte les propriétés élastiques de la membrane fluide à l'aide du modèle d'énergie de courbure [132]. Mais le problème devient alors très complexe, et nous nous focalisons par la suite sur les connecteurs polymères.

Nous supposons également que les polymères n'interagissent pas *via* la membrane. En

## 7.4. Déformation d'un objet flexible

effet, le connecteur exerce une force sur le point d'ancrage et la membrane est déformée localement. Cette déformation agit à son tour sur les polymères avoisinants et induit une interaction attractive entre les polymères, véhiculée par la membrane. Cet effet a été étudié en détail par Bickel et Marques [21, 20] et, par souci de simplicité, nous supposons qu'aucune interaction supplémentaire n'existe entre les chaînes.

La vésicule (ou cellule) est supposée de géométrie conique, comme représenté sur la Figure 7.21. Elle est perméable et connectée à une paroi plane par des polymères greffés. Un opérateur exerce, de façon quasi-statique, une force de traction,  $F$ , appliquée au sommet de la cellule, à l'aide, par exemple, d'une pince optique. Quelle va être la distance de séparation,  $h$ , et la densité de greffage,  $\sigma$ , à l'équilibre ?

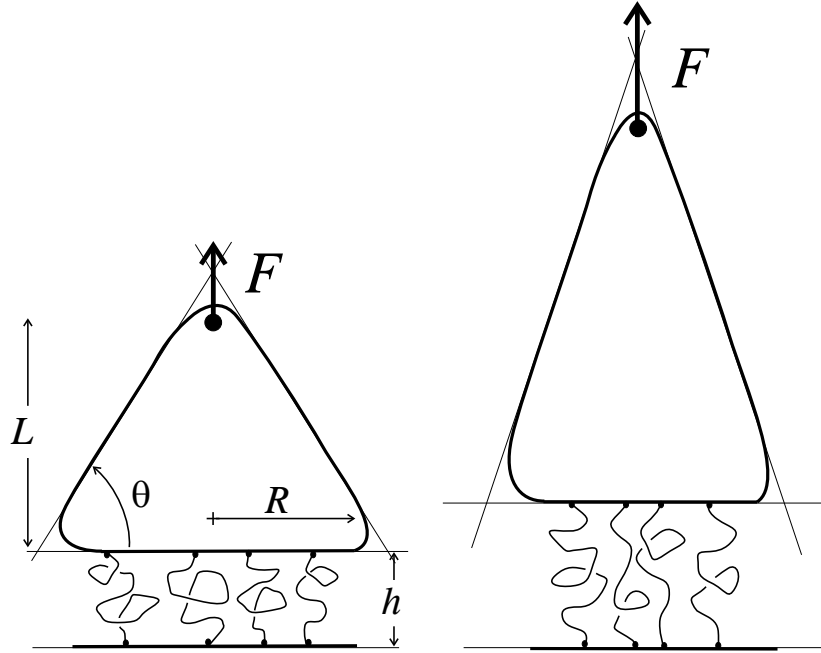


FIG. 7.21 – Deux situations d'équilibre d'une cellule infiniment souple, soumise à une force de traction,  $F$ , et connectée à un plan fixe par des polymères mobiles.

Nous étudions ce processus à nombre de chaînes,  $f$ , constant. Ainsi, les variations de la densité de greffage,  $\sigma = f/\Sigma$ , où  $\Sigma$  est l'aire de la surface connectée, sont uniquement reliées à celles de  $\Sigma$ . Lorsqu'aucune force n'est appliquée, la distance d'équilibre,  $h$ , se situe

## Chapitre 7. Connecteurs polymères mobiles

---

sur les frontières 1/6 et 4/5 du diagramme de la Figure 7.3. En effet, dans cette région du diagramme, la contrainte exercée par les connecteurs sur la cellule est nulle. Selon la valeur de  $f$  (ou de  $\sigma$ ), on a  $h \cong N^{3/5}$  pour  $\sigma \leq N^{-6/5}$  et  $h \cong N\sigma^{1/3}$  pour  $\sigma \geq N^{-6/5}$ .

Lorsqu'une force,  $F$ , non nulle est appliquée, la cellule se déforme. Or, la surface,  $S$ , de la cellule restant constante, l'aire de la surface connectée va donc diminuer pour abaisser la déformation effective des chaînes. La densité de greffage augmente alors et à cette contraction des chaînes va s'opposer la pression osmotique des monomères. A l'équilibre, le système détermine l'aire connectée en minimisant l'énergie libre de la brosse de polymères.

Nous supposons qu'à l'instant initial ( $F = 0$ ), les connecteurs forment une brosse de polymères ( $\sigma_0 > N^{-6/5}$ ). Nous nous plaçons donc sur la frontière 4/5 du diagramme de la Figure 7.3. Sous l'action de  $F$ , les connecteurs polymères exercent, à l'équilibre, une contrainte qui s'oppose à  $F$  et nous entrons dans la région 5 dans laquelle les brosses sont étirées. Notons que si on a  $\sigma_0 < N^{-6/5}$ , la force contribue à comprimer un gaz à 2 dimensions de chaînes,  $h$  restant à peu près constant jusqu'à ce qu'on atteigne  $\sigma_0 \cong N^{-6/5}$ .

### 7.4.2 Les équations d'équilibre

Nous supposons qu'à l'instant initial, la cellule est aplatie et que l'aire de la surface connectée est  $\Sigma = S/2 = \pi R_0^2$ . Lors du processus, la surface de la cellule reste constante :

$$S = 2\pi R_0^2 = \pi R^2 \left(1 + \frac{1}{\cos \theta}\right) \quad (7.59)$$

où  $\theta$  est l'angle formé par la membrane à sa base (Figure 7.21). En notant  $x = \frac{R}{R_0}$ , l'équation (7.59) permet de relier l'angle  $\theta$  à  $x$  selon

$$\cos \theta = \frac{1}{\left(\frac{2}{x^2} - 1\right)} \quad (7.60)$$

Ainsi, la hauteur  $L$  de la cellule s'écrit

$$L = R \tan \theta = 2R_0 \frac{\sqrt{1 - x^2}}{x} \quad (7.61)$$

Cherchons la tension de ligne,  $\tau$ , qui s'exerce sur le cercle délimitant la surface connectée. Un bilan énergétique sur un déplacement virtuel  $dL$  conduit à

$$FdL = -2\pi\tau dR \quad (7.62)$$

#### 7.4. Déformation d'un objet flexible

Comme la surface de la vésicule reste constante, la dérivation de l'équation (7.59) permet de relier les variables  $R$  et  $\theta$ , et avec (7.61), on obtient l'expression suivante pour la tension de ligne :

$$\tau = \frac{(1 + \cos \theta)^2}{\cos \theta \sin \theta} \frac{F}{2\pi} = \frac{2}{x^2 \sqrt{1 - x^2}} \frac{F}{2\pi} \quad (7.63)$$

L'énergie de la couche de connecteurs polymères dans la région 5 se réécrit, à l'aide de l'équation (7.25) à nombre de chaînes constant (en unités  $k_B T$ ) :

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &\cong Nf \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{h}{N} \right)^{5/2} + 2 \frac{f}{\pi R^2} \left( \frac{N}{h} \right)^{1/2} \right] \\ &\cong Nf \sigma_0^{5/6} \left( \frac{2}{5} \mathbf{h}^{5/2} + \frac{2}{x^2} \frac{1}{\mathbf{h}^{1/2}} \right) \end{aligned} \quad (7.64)$$

en notant

$$\sigma_0 = \frac{f}{\pi R_0^2} \quad \text{et} \quad \mathbf{h} = \frac{h}{N \sigma_0^{1/3}} \quad (7.65)$$

Les équations d'équilibre de la couche de polymères sont

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial h} = F \quad (7.66)$$

$$-\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial R} = 2\pi\tau = F \frac{2}{x^2 \sqrt{1 - x^2}} \quad (7.67)$$

La première équation traduit l'équilibre des forces dans la direction perpendiculaire à la surface : la force appliquée par l'opérateur,  $F$ , est équilibrée par la force de rappel élastique exercée par les chaînes sur la cellule. La seconde équation traduit l'égalité des tensions de ligne sur la surface de la cellule en regard avec le plan fixe. En effet, la tension de ligne imposée par l'opérateur tend à diminuer l'aire accessible aux connecteurs. Or, en se resserrant, les chaînes augmentent leurs interactions de volume exclu, et la tension de ligne est équilibrée par cette pression osmotique. Ces équations conduisent à

$$\mathbf{h}^{3/2} - \frac{1}{x^2 \mathbf{h}^{3/2}} = \mathbf{F} \quad (7.68)$$

$$\frac{2\sqrt{1 - x^2}}{x} = \ell \mathbf{h}^{1/2} \mathbf{F} \quad (7.69)$$

où l'on note

$$\mathbf{F} = \frac{F}{f \sigma_0^{1/2}} \quad \text{et} \quad \ell = \frac{R_0}{N \sigma_0^{1/3}} \quad (7.70)$$

## Chapitre 7. Connecteurs polymères mobiles

Les distances,  $\ell$  et  $\mathbf{h}$  sont donc écrites en unités de  $N\sigma_0^{1/3}$  qui est la hauteur de la brosse à l'équilibre, et la force,  $\mathbf{F}$ , en unités de  $f\sigma_0^{1/2} \simeq f/\xi$ , soit la force élastique exercée sur la surface à l'équilibre.

Remarquons que pour  $F = 0$ , on retrouve bien l'état d'équilibre initial (frontière 4/5), c'est-à-dire  $\mathbf{h} = 1$  et  $x = 1$ .

### 7.4.3 Solution des équations

Le système d'équations (7.68)–(7.69) est fortement non-linéaire. Les solutions  $x(\mathbf{F})$  et  $\mathbf{h}(\mathbf{F})$  calculées numériquement sont représentées sur la Figure 7.22 pour différentes valeurs de  $\ell$ .

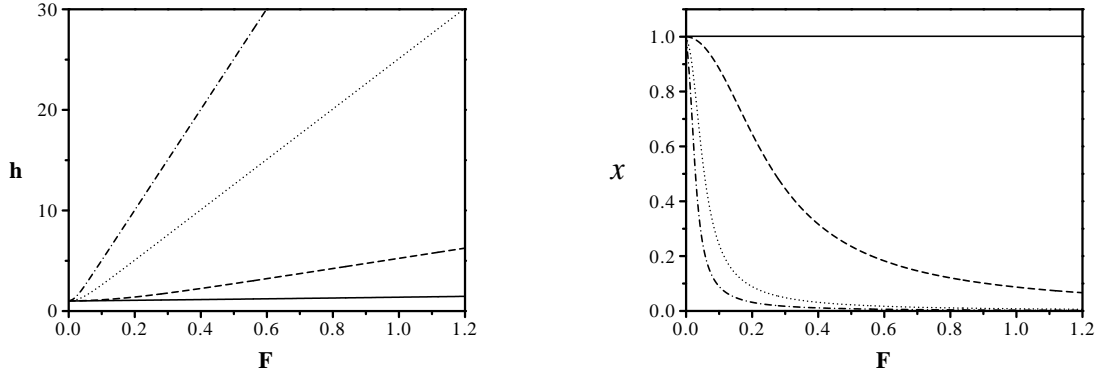


FIG. 7.22 – Variations de la distance (sans dimension) séparant les deux objets,  $\mathbf{h} = h/(N\sigma_0^{1/3})$ , et du rayon de la surface connectée,  $x = R/R_0$ , en fonction de la force appliquée sur la cellule,  $\mathbf{F} = F/(f\sigma_0^{1/2})$  pour le cas d'une densité de greffage constante  $\ell = 0$  (trait plein),  $\ell = 10$  (tirets),  $\ell = 50$  (pontillés) et  $\ell = 100$  (points-tirets).

Nous avons vérifié numériquement que nous restions dans le régime 5 du diagramme de la Figure 7.3 quelle que soit la force  $\mathbf{F}$ . L'extension maximale des chaînes est obtenue pour  $h = N$ , soit  $\mathbf{h} = \sigma_0^{-1/3}$ . Remarquons, afin de faciliter la suite de la discussion, que, d'après les eqs. (7.68) et (7.69), le cas d'une densité de greffage fixe,  $x = 1$ , correspond formellement au cas où  $\ell = 0$ . Nous observons sur la Figure 7.22 que, à  $\mathbf{F}$  fixé,  $x$  diminue et  $\mathbf{h}$  augmente avec  $\ell$ . En effet, pour atteindre la même pression osmotique dans la couche de connecteurs, le rapport  $R/R_0$  diminue plus rapidement quand  $R_0$  est grand. Le couplage

## 7.4. Déformation d'un objet flexible

---

entre la densité de greffage et la hauteur  $h$  conduit alors à une augmentation de  $\mathbf{h}$  avec  $\ell$  pour une force  $\mathbf{F}$  fixée. Cherchons une expression analytique de  $\mathbf{h}(\mathbf{F})$  et  $x(\mathbf{F})$  dans les cas extrêmes.

Pour les forces faibles,  $F \ll 1$ , on a

$$x \simeq 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\ell \mathbf{F}}{2} \right)^2 \quad (7.71)$$

$$\mathbf{h} \simeq \frac{1}{3} \mathbf{F} \quad (7.72)$$

Pour les forces importantes ( $F \gg 1$ ), la solution asymptotique de (7.68)–(7.69) est

$$\mathbf{h} \simeq \frac{\ell \mathbf{F}}{2} \quad (7.73)$$

$$x \simeq \left( \frac{\ell \mathbf{F}}{2} \right)^{-2/3} \quad (7.74)$$

Notons que la relation entre  $\mathbf{h}$  et  $\mathbf{F}$  est alors linéaire. Comme le montre la Figure 7.22, cette approximation est d'autant plus vérifiée que  $\ell$  est grand.

La distance,  $d$ , sur laquelle est étirée la cellule s'écrit

$$d = L + h - N\sigma_0^{1/3} \quad (7.75)$$

En renormalisant,  $d$ , par  $\mathbf{d} = d/(N\sigma_0^{1/3})$ , on obtient

$$\begin{aligned} \mathbf{d} &= 2\ell \frac{\sqrt{1-x^2}}{x} + \mathbf{h} - 1 \\ &\approx 2\ell \frac{\sqrt{1-x^2}}{x} \end{aligned} \quad (7.76)$$

Cette dernière approximation est justifiée, car en pratique, on a pour une cellule vivante,  $R_0 \cong 5 - 6 \mu\text{m}$ , soit  $\ell \cong 100 - 1000$ . La distance  $d$  est donc essentiellement fixée par la résistance des polymères à la diminution de l'aire de la surface connectée.

### 7.4.4 Énergie d'adhésion

Nous cherchons dans cette partie l'énergie d'adhésion entre la vésicule et le substrat. Contrairement au cas de la partie 7.3, le potentiel chimique des chaînes n'est pas fixé et il faut donc estimer l'énergie par chaîne critique, nécessaire pour qu'une chaîne se détache. D'après Wittmer *et al.* [162], la grandeur importante est la tension de ligne qui s'exerce

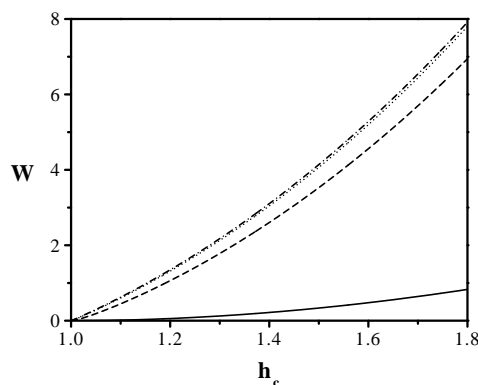


FIG. 7.23 – Variation de l'énergie d'adhésion,  $W$ , avec la distance critique,  $h_c$ , provoquant le détachement des connecteurs dans le cas d'une brosse mobile pour différentes valeurs différentes de  $\ell$  : cas d'une brosse à densité fixée  $\ell = 0$  (trait plein),  $\ell = 10$  (tirets),  $\ell = 50$  (pointillés) et  $\ell = 100$  (points-tirets).

sur le blob terminal relié à la vésicule. Comme nous sommes situés dans le régime 5 du diagramme 7.3, cette force critique est uniquement reliée à la taille du blob,  $\Lambda$ , qui lui-même ne dépend que de  $h$  [éq. (7.23)] et est donc indépendant de  $\sigma$ . Nous supposons donc que les ancrs des connecteurs se détachent pour une extension critique,  $h_c$ , qui dépend de la physico-chimie de l'ancrage. La Figure 7.22 montre que pour un  $h_c$  fixé, la force nécessaire,  $F_c$ , pour atteindre  $h_c$  diminue lorsque  $\ell$  augmente, et est maximale dans le cas d'une couche à densité de greffage constante ( $\ell = 0$ ). En effet, la compression latérale de la couche joue le rôle d'une force de traction supplémentaire sur les polymères [second terme du membre de gauche de l'éq. (7.68)], qui s'intensifie à mesure que la densité de greffage augmente.

D'après l'équation (7.76), à  $h_c$  correspond une hauteur critique,  $d_c$ . L'énergie d'adhésion,  $W$ , est donnée par

$$\mathbf{W}(\mathbf{h}_c) = \frac{W}{fN\sigma_0^{5/6}} = \int_0^{d_c} \mathbf{F}(l)dl \quad (7.77)$$

Sur la Figure 7.23 sont représentées les courbes représentant l'énergie d'adhésion en fonction de l'extension critique, éq. (7.77), dans le cas d'une brosse mobile pour différentes valeurs de  $\ell$  et dans le cas d'une brosse à densité de greffage constante. Dans ce dernier

cas, l'énergie s'écrit

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_f(\mathbf{h}_c) &= \int_1^{\mathbf{h}_c} \left( \mathbf{h}^{3/2} - \frac{1}{\mathbf{h}^{3/2}} \right) d\mathbf{h} \\ &\cong \frac{2}{5}(\mathbf{h}_c^{5/2} - 1) + 2(\mathbf{h}_c^{-1/2} - 1) \end{aligned} \quad (7.78)$$

Nous constatons que l'énergie d'adhésion augmente avec  $\ell$ , le cas où la densité de greffage est fixée conduisant à une énergie d'adhésion,  $W_f$ , bien plus faible. Ceci est surprenant au premier abord puisque nous avons vu précédemment que la force critique nécessaire pour détacher les connecteurs diminue lorsque  $\ell$  augmente. Mais, d'après l'équation (7.76), nous constatons que la distance  $d_c$  est bien plus grande dans le cas de connecteurs mobiles et augmente linéairement avec  $\ell$ . Ainsi, comme la cellule s'étire, le travail de la force s'effectue sur une plus grande longueur et l'énergie d'adhésion augmente avec  $\ell$  à  $h_c$  fixé. Pour  $\ell \gg 1$ , nous pouvons utiliser la formule approchée (7.73) et d'après (7.76) et (7.69),  $d \simeq 2\ell h^{3/2}$ . Nous obtenons alors

$$\mathbf{W} \simeq \frac{12}{5}(\mathbf{h}_c^{5/2} - 1) \quad (7.79)$$

L'énergie d'adhésion devient alors indépendante du paramètre  $\ell$ , l'augmentation de  $d$  avec  $\ell$  étant compensée par la diminution de la force  $F$  en  $\ell^{-1}$ .

Ces résultats montrent que, en pratique, le processus dominant dans le détachement d'une vésicule qui est reliée à un substrat solide par des connecteurs mobiles n'est pas à proprement parler la force de traction exercée sur les chaînes mais plutôt la force induite par l'augmentation de la densité de greffage, c'est-à-dire la compression latérale des polymères.

### 7.4.5 Un couplage connecteurs/vésicule ?

Parce que le système est régi par des équations fortement non-linéaires, il est difficile d'extraire de cette situation des résultats à la fois analytiques et quantitatifs. En revanche, il est intéressant de discuter qualitativement les résultats que nous avons obtenus. Assez naturellement, nous sommes tentés de distinguer dans les propriétés adhésives de la jonction, ce qui relève des propriétés de la couche de connecteurs et ce qui relève de la vésicule.

Ainsi, nous sommes habitués à caractériser une jonction microscopique par une énergie par unité de surface,  $W$ , de telle manière que le travail de l'opérateur lorsque la surface varie de  $dA$  est simplement  $WdA$ . Mais une telle description n'a de sens que si  $W$  est une caractéristique de la cellule. De même, avec un point de vue de mécanique des solides, nous



## Chapitre 7. Connecteurs polymères mobiles

---

serions tenté de caractériser la couche de connecteurs par un module élastique, propriété intrinsèque de la couche de connecteurs. Nous voyons que ce n'est clairement pas le cas puisque les propriétés adhésives des jonctions de polymères mobiles (en particulier, le travail de l'opérateur) ne sont ni des caractéristiques des connecteurs, ni des caractéristiques des vésicules, mais bien du système connecteurs/vésicule. Ainsi, le paramètre déterminant pour la réponse du système est le rapport  $\ell = \frac{R_0}{N\sigma_0^{1/3}}$  qui garde la trace à la fois des propriétés de la vésicule ( $R_0$ ) et de celles des connecteurs ( $N$  et  $f$ ).

Dans une perspective plus générale, il est intéressant d'analyser ce résultat à la lumière des travaux d'Alexander sur la mécanique des solides mous [5]. Par opposition aux matériaux solides durs, les matériaux «mous», comme les gels de polymères ou les mousses, sont des solides sous contrainte et leur mécanique est déterminée par cette contrainte, plutôt que par les caractéristiques intrinsèques du matériau. De la même manière que la réponse élastique d'une corde de guitare est déterminée par la tension qu'on lui impose, le module de cisaillement d'un gel est donné par la pression osmotique qui lui est imposée (et non pas par la dérivée seconde du potentiel d'interaction effectif entre deux noeuds du réseau). La mécanique de la couche de connecteurs peut se comparer approximativement à celle d'un gel de polymères. On comprend donc que sa réponse en déformation va dépendre cruciallement de la contrainte initiale qui lui est imposée (dans le cas qui nous intéresse) par la cellule, à travers la densité de greffage initiale. Cette idée, si l'on accepte de l'extrapoler à des situations plus complexes, est riche d'enseignements d'un point de vue bio-physique, car elle suggère un principe possible de contrôle des propriétés adhésives de la jonction par la cellule elle-même. Elle signale aussi une difficulté inhérente à tout traitement «physique» de ce type de jonction.

### 7.5 Conclusion

Dans une certaine mesure, le travail présenté dans ce chapitre se place en amont des situations concrètes les plus intéressantes et nous ne sommes peut-être pas encore en position de répondre aux questions les plus délicates que ces situations soulèvent. Ainsi, il nous semble que les deux situations que nous avons considérées en détail appellent naturellement des développements ultérieurs. Nous en distinguons quatre :

- *Le couplage avec les déformations de la surface.* Il s'agirait de comprendre comment

la contrainte introduite par les connecteurs se couple aux déformations de la surface lorsque celle-ci possède un module de courbure fini, ce qui est bien entendu le cas en pratique. Nous pourrions, par exemple, trouver la forme d'équilibre de la vésicule, et notamment relier l'angle apparent de raccordement de la vésicule au substrat aux propriétés de la couche de connecteurs. Par ailleurs, nous savons que les membranes souples fluctuent sous l'effet de l'agitation thermique. Il serait intéressant de comprendre comment les connecteurs affectent ces fluctuations.

- *Au-delà du quasi-statique.* Nous avons étudié la situation d'équilibre et nous n'avons pas considéré la cinétique de jonction entre les deux objets. Or, certains types d'ancrage, comme le couple biotine-streptavidine, sont des liaisons statistiques et les effets cinétiques jouent alors un rôle important. Des expériences sur l'adhésion entre une vésicule et un substrat recouvert de récepteurs [91] ont montré l'importance des phénomènes cinétiques. En particulier, Jeppesen *et al.* ont mis en évidence à la fois numériquement et expérimentalement que la distance minimale permettant la connexion dépendait beaucoup du «temps de collision» entre les deux objets.
- *Les interactions supplémentaires.* Dans toute confrontation de la théorie aux expériences se posera la question de l'importance d'autres interactions que celles purement dues aux connecteurs. Nous pensons en particulier aux interactions attractives de type van der Waals dont la portée est comparable à l'extension naturelle d'une chaîne, et celles, répulsives, d'origine électrostatique. Il serait certainement intéressant d'étudier par exemple le cas d'un solvant contenant des ions et de vésicules chargées. Enfin, pour les cellules très souples, il serait nécessaire d'inclure l'interaction entre les connecteurs véhiculés par la membrane, telle que l'ont analysé Bickel et Marques [21].
- *Les polyélectrolytes.* Les situations issues de la biologie, par exemple le problème de l'adhésion cellulaire, mettent en jeu des protéines contenant un grand nombre de charges. Une première étape consisterait donc à refaire le diagramme des régimes dans le cas où les polymères sont chargés. La prise en compte de la pression osmotique des contre-ions conduirait ainsi à une multiplication des régimes.



# Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons approfondi et étendu l'approche phénoménologique, développée par Guiselin, pour l'étude théorique des couches de polymères aux interfaces. Dans cette approche, la couche de chaînes adsorbées est visualisée comme un ensemble de boucles formées par les polymères en interaction, à l'équilibre thermodynamique. Cette théorie se distingue de la théorie champ moyen d'Edwards, car à travers un formalisme simple, la couche est décrite à l'aide de 2 champs : la distribution en taille des boucles,  $S$ , et l'indice paramétrant le chemin des boucles,  $z$ . Ainsi, contrairement au cas de la théorie de champ moyen qui utilise uniquement la fraction volumique,  $\Phi$ , elle permet de déterminer les caractéristiques de la couche comme sa taille ou la quantité de monomères adsorbés. En revanche, l'utilisation de lois d'échelle ne permet pas d'évaluer précisément les coefficients numériques.

Nous avons montré que cette approche est une théorie variationnelle. L'entropie de boucles apparaît alors comme une nouvelle façon de dénombrer les réarrangements des chaînes à l'échelle de la couche, induits par la présence de la surface. Dans la limite  $N \rightarrow \infty$  et dans le cas d'un solvant  $\Theta$ , nous retrouvons la même décroissance de  $\Phi$  dans la couche que la théorie champ moyen. Ces deux théories n'ont cependant pas les mêmes limitations et apparaissent donc comme complémentaires. La théorie en lois d'échelle permet, par exemple, de décrire toutes les conditions de solvant et, dans le cas de l'adsorption d'une solution semi-diluée et d'une interface de fondu de polymères, d'accéder aux caractéristiques de la couche qui dépendent de  $N$ . Mais surtout, ces deux théories nous semblent être deux visions distinctes des couches de polymères : alors que la théorie en lois d'échelle est une vision plutôt «polymère», semblable à l'approche Alexander-de Gennes pour les brosses, l'approche champ moyen utilise un formalisme issu de la physique des liquides. Ainsi, elle ne fait pas de distinction entre la couche et la solution et ne fait pas l'hypothèse

## Conclusion

---

de l'existence de boucles à l'interface.

En revanche, la question de la valeur de l'énergie libre à l'équilibre, c'est-à-dire la tension de surface, conduit à des résultats différents. Il s'agit là d'un critère permettant de valider l'approche variationnelle en comparant aux mesures expérimentales. Nous relient les variations de la tension de surface avec la masse moléculaire des chaînes à l'organisation des chaînes à l'interface et à l'attraction spécifique des bouts de chaînes, alors même que la fraction volumique reste constante (par exemple dans le cas d'un fondu incompressible). Nous proposons ainsi une autre explication de ces variations observées expérimentalement, celle avancée depuis plusieurs années étant la dépendance des propriétés intrinsèques du liquide, telles la compressibilité, avec  $N$ . L'entropie des boucles conduit à une redécroissance de la tension de surface pour les très longues chaînes, ce qui est la marque d'une différence qualitative d'avec les précédentes théories. Nous espérons que de nouvelles expériences sur la tension de surface des liquides polymères seront menées en ce sens.

La théorie en lois d'échelle ouvre également sur d'autres perspectives. Les systèmes chargés en sont un exemple. Nous avons vu que la modélisation de systèmes mettant en jeu des polymères chargés se situe à un degré de complexité encore supérieur. L'addition d'effets électrostatiques multiplie les paramètres et les régimes et il est alors nécessaire de bénéficier de plusieurs approches. Nous avons montré que la théorie en lois d'échelle apportait des éléments de réponse concernant l'adsorption des polyélectrolytes à partir d'une solution semi-diluée. Nous décrivons complètement les variations du potentiel électrostatique dans la couche ainsi que la structure dans la région où le profil de concentration est plat.

Enfin, le domaine riche et varié des connecteurs mobiles a été abordé, à notre connaissance, pour la première fois. Les propriétés adhésives de ces jonctions dépendent intimement de la géométrie des objets connectés et des caractéristiques des polymères. L'étude de ces systèmes ouvre de nouvelles perspectives à plus long terme sur l'adhésion cellulaire ou la bio-mimétique.

## Annexe A

# Solution exacte du profil de boucles

### Densité de greffage locale

Dans cette annexe, nous résolvons exactement l'équation (3.13), dans le cas d'un fondu de polymères, qui conduit au profil de boucles,  $S$ . Nous comparons ensuite cette solution avec la solution approchée en lois d'échelle  $S(n) \sim \frac{1}{n^{1/2}}$ .

En notant  $\mathbf{S} = S/S_0$  l'équation différentielle vérifiée par  $\mathbf{S}$  s'écrit donc

$$\frac{\mathbf{S}''}{\mathbf{S}'} + k\mathbf{S}^2 = 0 \quad (\text{A.1})$$

où  $k \sim 1$ . Les conditions de bord vérifiées par  $\mathbf{S}$  sont :

$$\mathbf{S}(0) = 1 \quad (\text{A.2})$$

$$\mathbf{S}(N) = 0 \quad (\text{A.3})$$

Une première intégration de (A.1) conduit à

$$-\frac{3}{k}\mathbf{S}' = \mathbf{S}^3 + A(N) \quad (\text{A.4})$$

La solution de l'éq. (A.1) est déterminée par

$$\begin{aligned} n + B(N) &= \frac{1}{kA^{2/3}(N)} \ln \left[ \frac{\sqrt{\mathbf{S}^2(n) - A^{1/3}(N)\mathbf{S}(n) + A^{2/3}(N)}}{\mathbf{S}(n) + A^{1/3}(N)} \right] \\ &- \frac{\sqrt{3}}{kA^{2/3}(N)} \arctan \left[ \frac{2\mathbf{S}(n)}{\sqrt{3}A^{1/3}(N)} - \frac{1}{\sqrt{3}} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

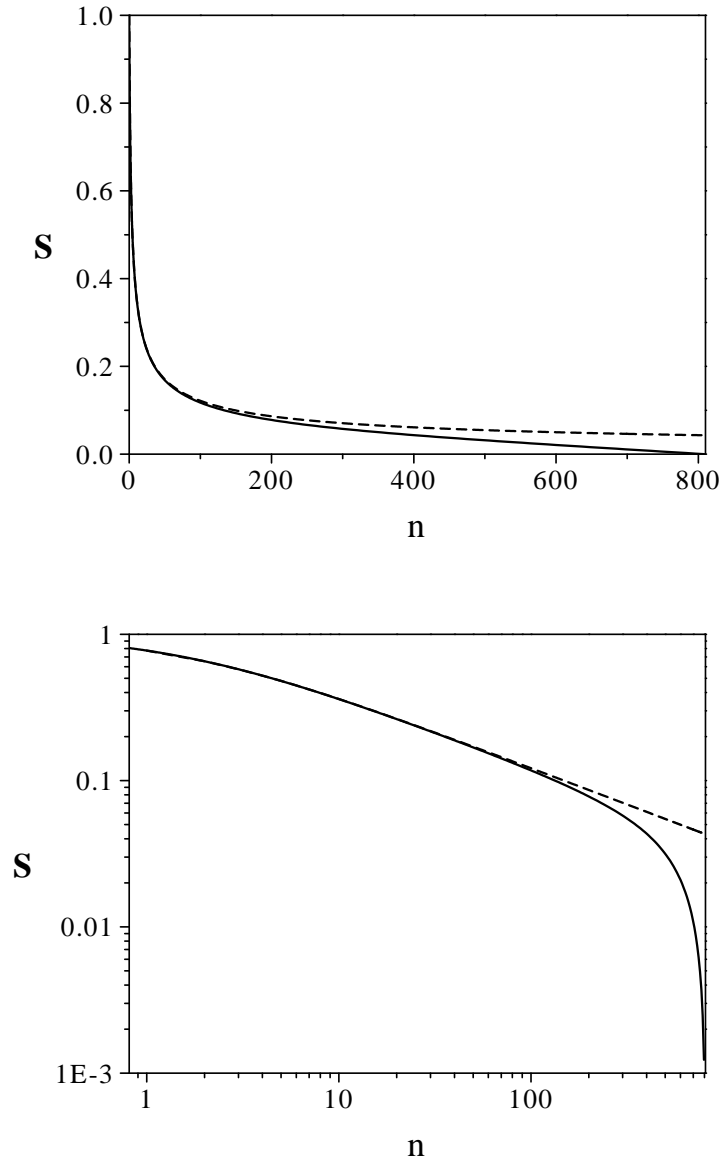


FIG. A.1 – Comparaison de la solution exacte  $\mathbf{S}(n)$ , courbe pleine, et de la solution approchée en loi d'échelle, courbe en pointillées, aux échelles linéaire et logarithmique ( $N = 808$ ,  $k = 1$ ).

où  $A(N)$  et  $B(N)$  sont les constantes d'intégration déterminées *via* les équations (A.2) et (A.3).

Sur la Figure A.1 sont représentées les solutions éq. (A.5) et

$$\mathbf{S}(n) = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{\left(n + \frac{3}{2}\right)^{1/2}} \quad (\text{A.6})$$

vérifiant  $\mathbf{S}(0) = 1$ , pour  $k = 1$  et  $N = 808$ .

### Entropie de boucles

Calculons l'entropie associée à la polydispersité en taille des boucles. Elle s'écrit

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &= -k_B S_0 \int_0^N (-\mathbf{S}') \ln(-\mathbf{S}') dn \\ &= -k_B S_0 \int_0^1 \ln(-\mathbf{S}') d\mathbf{S} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

En utilisant l'équation (A.1), on obtient

$$\mathcal{S} = -k_B S_0 \left[ \ln \left( k \frac{A(N) + 1}{3} \right) - 3 + k N A(N) \right] \quad (\text{A.8})$$

où  $A(N)$  a été défini précédemment. La comparaison de l'entropie  $-\mathcal{S}/(k_B S_0)$  définie par l'équation (A.8) avec le résultat approché  $\ln N/N^{1/2}$  est faite sur la Figure A.2.

Ces résultats montrent que l'approximation «solution en loi de puissance» n'altère que faiblement le comportement de l'entropie, éq. (A.8), en fonction de l'indice de polymérisation.



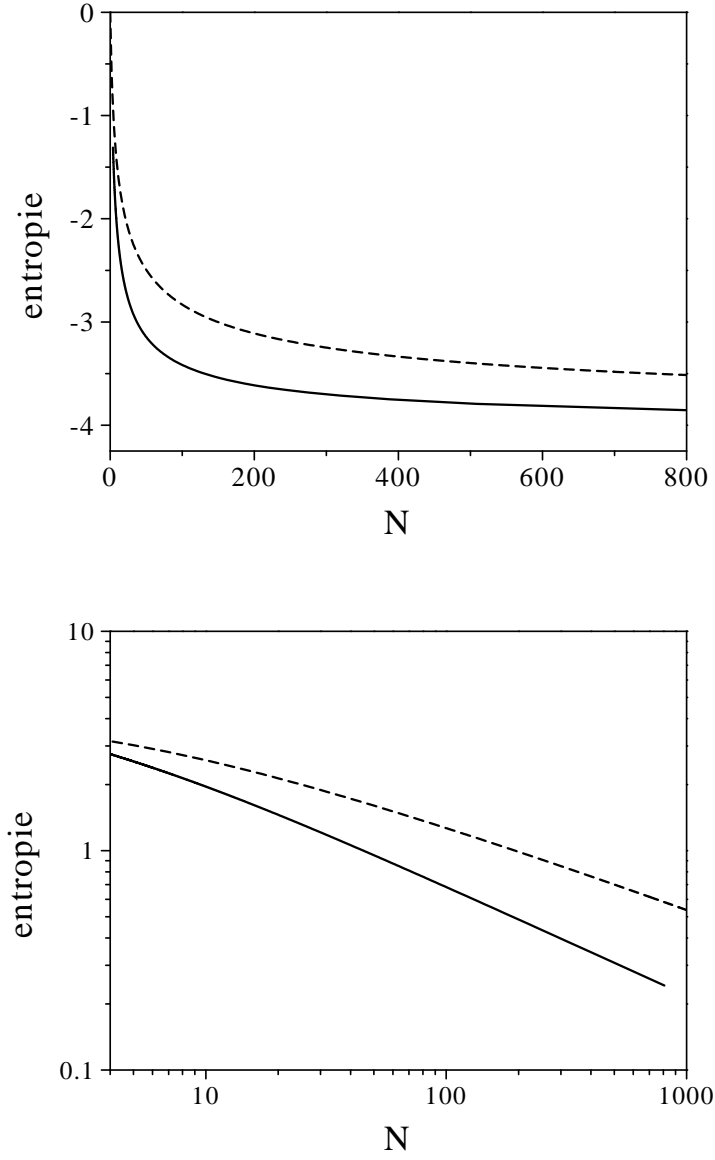


FIG. A.2 – Comparaison de l'entropie de boucles exacte, courbe pleine, et de la solution approchée, courbe en pointillées, en fonction de  $N$  et aux échelles linéaire et logarithmique ( $k = 1$ ). Les valeurs asymptotiques ( $N \rightarrow \infty$ ) sont choisies identiques.

## Annexe B

### Cas des solvants $\Theta$ et «presque bons»

Dans cette annexe, nous déterminons le profil de boucles et la tension de surface dans le cadre de la théorie variationnelle pour un solvant  $\Theta$  et pour un solvant «presque bon» ( $v < a^3$ ).

Dans le cas d'un solvant  $\Theta$ , les interactions à deux corps disparaissent, et les interactions à trois corps dominant. Ainsi, une chaîne isolée est quasiment idéale. Le régime semi-dilué a les caractéristiques suivantes [47] : la concentration de recouvrement est  $\Phi^* \simeq N^{-1/2}$ , la longueur de corrélation est  $\xi \simeq a\Phi^{-1}$  et la pression osmotique s'écrit  $\Pi \simeq \frac{k_B T}{a^3} \Phi^3$ . La contribution osmotique (3.42) et élastique (3.44) sont donc modifiées en

$$F_{vol} \cong \frac{k_B T}{a^2} \int \Phi(z)^3 dz \cong \frac{k_B T}{a^2} \int_0^N (a^2 S(n))^3 \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{-2} dn \quad (\text{B.1})$$

$$F_{el} \cong \frac{k_B T}{a^2} \int_0^N a^2 S(n) \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^2 dn \quad (\text{B.2})$$

Ces expressions sont utilisées dans le chapitre 5. De la même manière que dans le chapitre 3, nous obtenons le profil à l'équilibre

$$S_{eq}(n) \sim \begin{cases} \frac{1}{n} & \text{pour } n < n_c \cong \Phi_b^{-2} \\ \frac{\Phi_b}{n^{1/2}} & \text{pour } n_c < n < N \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

## Annexe B

---

Ainsi, la tension de surface (4.25) est

$$\gamma_{\Theta}(\Phi_b, N) \cong \gamma_{ext} + \frac{k_B T}{a^2} \left\{ (-\alpha + 2\eta \ln \Phi_b) \Phi_b^2 + \beta \frac{\Phi_b}{N^{1/2}} \ln \left( \frac{N}{\Phi_b^{2/3} N^*} \right) \right\} \quad (\text{B.4})$$

où  $\eta \sim 1$  et  $\alpha, \beta, N^*$  sont les coefficients définis dans le chapitre 4.

Un solvant presque bon est défini par  $v < a^3$  (dans ce qui suit, nous définirons le paramètre de volume exclu comme  $\tilde{v} \equiv v/a^3$ ). Ces solutions semi-diluées sont caractérisées par deux longueurs de corrélation :  $\xi \sim a\tilde{v}^{-1/4}\Phi^{-3/4}$  pour les interactions à deux corps et  $r_B \sim \tilde{v}^{-1}$  pour les interactions à trois corps ( $r_B$  est inférieur  $\xi$ ) [47]. Aux échelles  $r < \xi$ , une chaîne se comporte comme une chaîne libre : pour  $r < r_B$  la chaîne est quasiment idéale, pour  $r_B < r < \xi$  la chaîne est gonflée (les interactions de volume exclu dominant). Aux échelles  $r > \xi$  la solution est un fondu de blobs semi-dilués.

Pour décrire une couche adsorbée dans ces conditions de solvant, deux modifications techniques doivent être apportées : *a*) pour  $z < r_B$  (ou  $n < g_B \sim \tilde{v}^{-2}$ ), les contributions osmotiques et élastiques sont semblables aux équations (B.1) et (B.2), *b*) pour  $z > r_B$  les expressions (3.42) et (3.44) sont valables tant que la dépendance explicite avec  $\tilde{v}$  est prise en compte. Ainsi, l'énergie volumique s'écrit

$$F_{vol} \cong \frac{k_B T}{a^2} \int_{r_B}^H \tilde{v}^{3/4} \Phi(z)^{9/4} dz \cong \frac{k_B T}{a^2} \int_{g_B}^N \tilde{v}^{3/4} (a^2 S(n))^{9/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{-5/4} dn \quad (\text{B.5})$$

La constante de ressort de chaque monomère est alors  $k_B T \frac{a^2 g}{\xi^2} \sim k_B T \frac{a^2}{\xi^2} \frac{\xi^{5/3}}{a^{5/3} \tilde{v}^{1/3}} \sim \tilde{v}^{-1/4} \Phi^{1/4}$ . La contribution élastique (3.44) est modifiée en

$$F_{el} \cong \frac{k_B T}{a^2} \int_{g_B}^N \left\{ \tilde{v}^{-1/4} (a^2 S(n))^{5/4} \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^{7/4} \right\} dn \quad (\text{B.6})$$

Cela conduit au profil de boucles suivant :

$$S_{eq}(n) \sim \begin{cases} \frac{1}{n} & \text{pour } n < g_B \sim \tilde{v}^{-2} \\ \frac{1}{\tilde{v}^{2/5} n^{6/5}} & \text{pour } g_B < n < n_c \sim \tilde{v}^{-3/4} \Phi_b^{-5/4} \\ \frac{\Phi_b^{7/8} \tilde{v}^{1/8}}{n^{1/2}} & \text{pour } n_c < n < N \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

La tension de surface s'écrit alors

$$\gamma(\Phi_b, N) \cong \gamma_{ext} + \frac{k_B T}{a^2} \left\{ (-\alpha + 2\eta \ln \tilde{v}) \tilde{v}^{3/4} \Phi_b^{5/4} + \beta \frac{\tilde{v}^{1/8} \Phi_b^{7/8}}{N^{1/2}} \ln \left( \frac{N}{\tilde{v}^{1/12} \Phi_b^{7/12} N^*} \right) \right\} \quad (\text{B.8})$$

Nous retrouvons, comme attendu, le cas du solvant athermal éq. (4.25) en prenant  $\tilde{v} = 1$  et le cas du solvant  $\Theta$  éq. (B.4) en identifiant  $\tilde{v} \cong \Phi_b$ , c'est-à-dire  $r_B \cong \xi$ .



## Annexe C

# Brosses de polyélectrolytes

Dans cette annexe, nous utilisons la fonctionnelle (5.31) pour l'étude des brosses de polyélectrolytes greffées sur une surface neutre. Nous supposons que la concentration en sel est négligeable et que les contre-ions s'étendent sur une distance  $\lambda \gg H$ , où  $\lambda$  sera déterminé par la suite et  $H$  est l'épaisseur de la brosse. Cette approximation est valable pour les chaînes faiblement chargées,  $f \ll 1$ .

En imposant  $S'(n) = \sigma \delta(n - N)$  dans l'équation (5.31), où  $\sigma$  est la densité de greffage des chaînes, l'énergie de la brosse s'écrit, par unité de surface

$$\begin{aligned} \frac{F}{k_B T} &\cong \frac{1}{a^3} \int_0^\infty \{ \rho(z) [\ln \rho(z) - 1] - \Psi(z) \rho(z) \} dz \\ &+ \int_0^N \left\{ \frac{a^6}{3} \frac{\sigma^3}{\dot{z}^2(n)} + \sigma \left( \frac{\dot{z}(n)}{a} \right)^2 + f \sigma \Psi(z(n)) \right\} dn \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

Nous distinguons deux régions : la région (1) définie par l'extension de la brosse,  $0 \leq z \leq H$ , et la région (2) où seuls les contre-ions sont présents,  $z \geq H$ .

La minimisation de (C.1) par rapport à  $\rho$  et l'équation de Poisson sur  $\Psi$  conduisent aux équations de Poisson-Boltzmann dans la région (2) :

$$\frac{d^2 \Psi}{dz^2}(z) = 4\pi \ell_B \rho(z) \quad (\text{C.2})$$

$$\ln \rho(z) - \Psi(z) = \mu_2 \quad (\text{C.3})$$

où  $\mu_2$  est un multiplicateur de Lagrange qui assure la normalisation de  $\rho$ . Les conditions aux limites dans la région (2) sont :  $\rho(\infty) = 0$  et  $\frac{d\Psi}{dz}(H) = 4\pi \ell_B \sigma_{\text{eff}}$  où  $\sigma_{\text{eff}}$  est la charge

## Annexe C

---

effective de la brosse. La solution des équations (C.2) et (C.3) est

$$\rho(z) = \frac{a^2}{2\pi\ell_B} \frac{1}{(z - H + \lambda)^2} \quad (\text{C.4})$$

$$\Psi(z) = -2 \ln \left( 1 + \frac{z - H}{\lambda} \right) + \Psi(H) \quad (\text{C.5})$$

où  $\lambda = (2\pi\ell_B a \sigma_{\text{eff}})^{-1}$ .

Dans la région (1), la minimisation de (C.1) par rapport à  $z$  conduit, à

$$\frac{d}{dn} \left[ 2a\sigma\dot{z} - 2 \left( a^3 \frac{\sigma}{\dot{z}} \right)^3 \right] - a^3 f \sigma \frac{d\Psi}{dz}(z(n)) = 0 \quad (\text{C.6})$$

Le potentiel électrostatique suit l'équation de Poisson

$$\frac{d^2\Psi}{dz^2}(z) = \frac{4\pi\ell_B}{a^2} \left[ -a^3 f \frac{\sigma}{\dot{z}} + \rho(z) \right] \quad (\text{C.7})$$

En intégrant les équations (C.6) et (C.7), on trouve

$$2a\sigma\dot{z} - 2 \left( a^3 \frac{\sigma}{\dot{z}} \right)^3 + 2\pi\ell_B f^2 (a^2 \sigma)^2 n^2 - 4\pi\ell_B a \sigma f \int_0^n \int_0^{z(n)} \rho(z) dz = D \quad (\text{C.8})$$

où  $D$  est la quantité du membre de gauche évalué en  $n = N$ . Simplifions l'éq. (C.8) en supposant que  $\lambda \gg H$ , c'est-à-dire en négligeant  $\rho(z)$  dans la région (1). Admettons, de plus, que les interactions de volume exclu à 3 corps soient négligeables devant les interactions électrostatiques ( $a\sigma\dot{z} \gg (a^3 \frac{\sigma}{\dot{z}})^3$ ). L'équation (C.8) se simplifie alors en

$$\dot{z}(n) \cong \dot{z}(N) + \pi\ell_B a^3 \sigma f^2 (N^2 - n^2) \quad (\text{C.9})$$

En appliquant la condition  $\dot{z}(N) = 0$ , on trouve alors la trajectoire de la chaîne

$$z(n) \cong \pi\ell_B a^3 \sigma f^2 \left( N^2 - \frac{n^2}{3} \right) n \quad (\text{C.10})$$

et l'épaisseur de la brosse à l'équilibre est alors

$$H \cong \frac{2}{3} \pi\ell_B a^3 \sigma f^2 N^3 \quad (\text{C.11})$$

trouvée initialement par Pincus [128]. Comme la fraction volumique est donnée par  $\Phi(z) = a^3 \sigma / \dot{z}$ , on obtient

$$\Phi(z) \cong \frac{1}{\pi\ell_B f^2 (N^2 - n^2(z))} \quad (\text{C.12})$$

---

Notons que l'extension de la brosse s'obtient également en minimisant par rapport à  $H$  l'énergie (C.1), évaluée pour  $z(n)$  défini par (C.9). Il faut dans ce cas ajouter un terme,  $-e\pi\ell_B(fN\sigma)^2H$ , prenant en compte l'interaction électrostatique entre les contre-ions et les monomères (modèle de condensateur [22]).

Avec cette solution, on a  $\sigma_{\text{eff}} \cong f\sigma N$ , et la longueur de Gouy-Chapman s'écrit  $\lambda \cong (2\pi\ell_B a f \sigma N)^{-1}$ . La condition  $\lambda \gg H$  se réécrit donc

$$\sigma \ll \frac{1}{\ell_B a^2 f^{3/2} N^2} \quad (\text{C.13})$$

Bien entendu, dans le régime brosse, la densité de greffage doit être telle que  $\sigma \gg L^{-2}$  où  $L$  est la taille naturelle d'un polyélectrolyte, soit  $\sigma \gg (a^2(\ell_B f^2)^{2/3} N^2)^{-1}$ , ce qui restreint le domaine d'application de ce régime.

Les résultats, éqs. (C.10), (C.11) et (C.12), sont identiques à ceux de Borisov et Zhulina [22] dans l'approximation d'égal étirement. Ces résultats peuvent être améliorés en relachant cette contrainte [167], conduisant alors à un profil de fraction volumique constant dans toute la couche dont la valeur est donnée par la même loi d'échelle que éq. (C.12),  $\Phi(z) \simeq (\pi\ell_B f^2 N^2)^{-1}$ . Le cas  $\lambda < H$  est également traité dans la Réf. [167].





# Bibliographie

- [1] A.W. Adamson and A.P. Gast. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley, New York, sixth edition, 1997.
- [2] S.M. Aharoni. *Macromolecules*, **16** :1722–1728, 1983.
- [3] A. Albersdörfer, R. Bruinsma, and E. Sackmann. *Europhysics Letters*, **42** :227–231, 1998.
- [4] S. Alexander. *Journal de Physique*, **38** :983–987, 1977.
- [5] S. Alexander. *Physics Reports*, **296** :65–236, 1998.
- [6] P. Alexandridis, U. Olsson, and B. Lindman. *Langmuir*, **14** :2627–2638, 1998.
- [7] M. Aubouy. PhD thesis, Université Paris VI, 1995.
- [8] M. Aubouy, G.H. Fredrickson, P. Pincus, and E. Raphaël. *Macromolecules*, **28** :2979–2981, 1995.
- [9] M. Aubouy, O. Guiselin, and E. Raphaël. *Macromolecules*, **29** :7261–7268, 1996.
- [10] M. Aubouy, M. Manghi, and E. Raphaël. *Physical Review Letters*, **84** :4858–4861, 2000.
- [11] M. Aubouy, M. Manghi, and E. Raphaël. *Physical Review Letters*, **87** :179602, 2001.
- [12] M. Aubouy and E. Raphaël. *Macromolecules*, **31** :4357–4363, 1998.
- [13] L. Auvray, P. Auroy, and M. Cruz. *Journal de Physique I*, **2** :943–954, 1992.
- [14] L. Auvray and J.-P. Cotton. *Macromolecules*, **20** :202–207, 1987.
- [15] L. Auvray, M. Cruz, and P. Auroy. *Macromolecules*, **22** :4578–4589, 1989.
- [16] J.-L. Barrat. *Macromolecules*, **25** :832–834, 1992.
- [17] J.-L. Barrat and J.-F. Joanny. *Europhysics Letters*, **24** :333–338, 1993.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [18] J.-L. Barrat and J.-F. Joanny. *Advances in Chemical Physics*, **94** :1–66, 1996.
- [19] Q.S. Bhatia, J.-K. Chen, J.T. Koberstein, J.E. Sohn, and J.A. Emerson. *Journal of Colloid and Interface Science*, **106** :353–359, 1985.
- [20] T. Bickel, C. Jeppesen, and C. Marques. *European Physical Journal E*, **4** :33–43, 2001.
- [21] T. Bickel, C. Marques, and C. Jeppesen. *Physical Review E*, **62** :1124–1127, 2000.
- [22] O.V. Borisov and E.B. Zhulina. *Journal de Physique II*, **7** :449–458, 1997.
- [23] O.V. Borisov, E.B. Zhulina, and T.M. Birshtein. *Journal de Physique II*, **4** :913–929, 1994.
- [24] I. Borukhov, D. Andelman, and H. Orland. *Macromolecules*, **31** :1665–1671, 1998.
- [25] I. Borukhov, D. Andelman, and H. Orland. *Journal of Physical Chemistry B*, **103** :5042–5057, 1999.
- [26] E. Bouchaud and M. Daoud. *Journal de Physique*, **48** :1991–2000, 1987.
- [27] J. Brandrup and E.H. Immergut. *Polymer Handbook*. Wiley, New York, third edition, 1989.
- [28] M. Breidenich, R.R. Netz, and R. Lipowsky. *European Physical Journal E*, **5** :403–414, 2001.
- [29] D. Broseta, G.H. Fredrickson, E. Helfand, and L. Leibler. *Macromolecules*, **23** :132–139, 1990.
- [30] J.W. Cahn and J.E. Hilliard. *Journal of Chemical Physics*, **28** :258–267, 1958.
- [31] H. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Wiley, New York, second edition, 1985.
- [32] M. Castelnovo and J.-F. Joanny. *Langmuir*, **16** :7524–7532, 2000.
- [33] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [34] X. Châtellier and J.-F. Joanny. *Journal de Physique II*, **6** :1669–1686, 1996.
- [35] J.P. Cohen-Addad. *Polymer*, **30** :1820–1823, 1989.
- [36] M. Daoud and J.-P. Cotton. *Journal de Physique*, **43** :531–538, 1982.

- [37] M. Daoud, J.-P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, and P.-G. de Gennes. *Macromolecules*, **8** :804–818, 1975.
- [38] M. Daoud and G. Jannink. *Journal de Physique II*, **1** :1483–1490, 1991.
- [39] M. Daoud and H. van Damme. Fractales. In M. Daoud et C. Williams, editor, *La Juste Argile*. Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1995.
- [40] P.-G. de Gennes. *Rep. Prog. Phys.*, **32** :187–205, 1969.
- [41] P.-G. de Gennes. *Physics Letters*, **38A** :339–340, 1972.
- [42] P.-G. de Gennes. *Macromolecules*, **13** :1069–1075, 1980.
- [43] P.-G. de Gennes. *Journal of Chemical Physics*, **72** :4756–4763, 1980.
- [44] P.-G. de Gennes. *Macromolecules*, **14** :1637–1644, 1981.
- [45] P.-G. de Gennes. *Macromolecules*, **15** :492–500, 1982.
- [46] P.-G. de Gennes. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris II*, **294** :1317–1320, 1982.
- [47] P.-G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca and London, second edition, 1985.
- [48] P.-G. de Gennes. *Advances in Colloid and Interface Science*, **27** :189–209, 1987.
- [49] P.-G. de Gennes. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris II*, **307** :1841–1844, 1988.
- [50] P.-G. de Gennes. Polymer adsorption. In J.-F. Joanny et J. Zinn-Justin J. Charvolin, editor, *Liquides aux Interfaces*, pages 293–310. North Holland, Les Houches, 1988.
- [51] P.-G. de Gennes. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris II*, **313** :1117–1122, 1991.
- [52] P.-G. de Gennes. Two preliminary remarks. In P.M. Claesson et A.S.G. Curtis P. Bongrand, editor, *Studying Cell Adhesion*. Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [53] P.-G. de Gennes and P. Pincus. *Journal de Physique Lettres*, **44** :L241–L246, 1983.
- [54] P.-G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, and F. Brochard. *Journal de Physique*, **37** :1461–1473, 1976.
- [55] O. de Médeiros and M. Aubouy. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris II*, **326** :511–518, 1998.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [56] G. Decher. *Science*, **277** :1232–1237, 1997.
- [57] G. Decher, M. Eckle, J. Schmitt, and B. Struth. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **3** :32–39, 1998.
- [58] G. Decher and J.-D. Hong. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **46** :321–327, 1991.
- [59] G.T. Dee and B.B. Sauer. *Journal of Colloid and Interface Science*, **152** :85–103, 1992.
- [60] J. des Cloiseaux. *Journal de Physique*, **36** :281–291, 1975.
- [61] J. des Cloiseaux and J. Jannink. *Les Polymères en Solution : leur Modélisation et leur Structure*. Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1987.
- [62] A.V. Dobrynin. *Journal of Chemical Physics*, **114** :8145–8153, 2001.
- [63] A.V. Dobrynin, R.H. Colby, and M. Rubinstein. *Macromolecules*, **28** :1859–1871, 1995.
- [64] A.V. Dobrynin, A. Deskhovski, and M. Rubinstein. *Physical Review Letters*, **84** :3101–3104, 2000.
- [65] A.V. Dobrynin, A. Deskhovski, and M. Rubinstein. *Macromolecules*, **34** :3421–3436, 2001.
- [66] S.F. Edwards. *Proceedings of the Physical Society*, **85** :613–624, 1965.
- [67] S.F. Edwards. *Proceedings of the Physical Society*, **88** :265–280, 1966.
- [68] S.F. Edwards. *Faraday Discuss.*, **98** :1–6, 1994.
- [69] E. Eisenriegler, K. Kremer, and K. Binder. *Journal of Chemical Physics*, **77** :6296–6320, 1982.
- [70] A.V. Ermoshkin and A.N. Semenov. *Macromolecules*, **29** :6294–6300, 1996.
- [71] E. Evans. Physical actions in biological adhesion. In R. Lipowsky and E. Sackmann, editors, *Structure and Dynamics of Membranes*. North-Holland, Amsterdam, 1995.
- [72] R. Evans. *Advances in Physics*, **28** :143–200, 1979.
- [73] G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, and B. Vincent. *Polymer at Interfaces*. Chapman et Hall, London, 1993.
- [74] P.J. Flory. *Journal of Chemical Physics*, **10** :51–61, 1942.
- [75] P.J. Flory. *Journal of Chemical Physics*, **17** :303–310, 1949.

- 
- [76] P.J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca and New York, 1971.
- [77] K.F. Freed. *Advances in Chemical Physics*, **22** :1–128, 1972.
- [78] G.L. Gaines. *Journal of Physical Chemistry*, **73** :3143–3152, 1969.
- [79] J.C. Le Guillou and J. Zinn-Justin. *Physical Review Letters*, **39** :95–98, 1977.
- [80] O. Guiselin. PhD thesis, Université Paris VI, 1992.
- [81] O. Guiselin. *Europhysics Letters*, **17** :225–230, 1992.
- [82] O. Guiselin, L.T. Lee, B. Farnoux, and A. Lapp. *Journal of Chemical Physics*, **95** :4632–4640, 1991.
- [83] E. Helfand. Polymer interfaces. In H. Solc. Chur, editor, *Polymer Compatibility and Incompatibility*. Harwood, 1982.
- [84] E. Helfand, S.M. Bhattacharjee, and G.H. Fredrickson. *Journal of Chemical Physics*, **91** :7200–7208, 1989.
- [85] C.A.J. Hoeve. *Journal of Chemical Physics*, **43** :3007–3008, 1965.
- [86] C.A.J. Hoeve, E.A. Di Marzio, and P. Peyser. *Journal of Chemical Physics*, **42** :2558–2563, 1965.
- [87] M.L. Huggins. *Journal of Physical Chemistry*, **46** :151–, 1942.
- [88] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, Orlando, second edition, 1991.
- [89] C. Jalbert, J.T. Koberstein, A. Hariharan, and S. Kumar. *Macromolecules*, **30** :4481–4490, 1997.
- [90] C. Jalbert, J.T. Koberstein, I. Yilgor, P. Gallagher, and V. Krukonis. *Macromolecules*, **26** :3069–3074, 1993.
- [91] C. Jeppesen, J.Y. Wong, T.L. Kuhl, J.N. Israelachvili, N. Mullah, S. Zalipsky, and C.M. Marques. *Science*, **293** :465–468, 2001.
- [92] J.-F. Joanny. *European Physical Journal B*, **9** :117–122, 1999.
- [93] J.-F. Joanny, M. Castelnovo, and R. Netz. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **12** :A1–A7, 2000.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [94] J.-F. Joanny, L. Leibler, and P.-G. de Gennes. *Journal of Polymer Science*, **17** :1073–1084, 1979.
- [95] A. Johner, J. Bonet-Avalos, C.C van der Linden, A.N. Semenov, and J.-F. Joanny. *Macromolecules*, **29** :3629–3638, 1996.
- [96] A. Johner and J.-F. Joanny. *Europhysics Letters*, **15** :265–270, 1991.
- [97] A. Johner and J.-F. Joanny. *Journal of Chemical Physics*, **96** :6257–6273, 1992.
- [98] A. Johner and J.-F. Joanny. *Journal of Chemical Physics*, **98** :1647–1658, 1993.
- [99] I.S. Jones and P. Richmond. *J. C. S. Faraday Trans. II*, **73** :1062–1070, 1977.
- [100] R.A.L. Jones and R.W. Richards. *Polymers at Surfaces and Interfaces*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [101] S.K. Kumar and R.L. Jones. *Physical Review Letters*, **87** :179601, 2001.
- [102] S.K. Kumar, M. Vacatello, and D.Y. Yoon. *Journal of Chemical Physics*, **89** :5206–5215, 1988.
- [103] G. Ladam, P. Schaad, J.C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, and F. Cuisinier. *Langmuir*, **16** :1249–1255, 2000.
- [104] L.T. Lee, O. Guiselin, B. Farnoux, and A. Lapp. *Macromolecules*, **24** :2518–2522, 1991.
- [105] D.G. LeGrand and G.L. Gaines. *Journal of Colloid and Interface Science*, **31** :162–170, 1969.
- [106] D.G. LeGrand and G.L. Gaines. *Journal of Colloid and Interface Science*, **42** :181–184, 1973.
- [107] L. Léger, E. Raphaël, and H. Hervet. *Advances in Polymer Science*, **138** :185–225, 1999.
- [108] H. Li and T.A. Witten. *Macromolecules*, **27** :449–457, 1994.
- [109] I.M. Lifshitz. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **55** :2408, 1968. traduit dans *Sov. Phys. JETP* **28** :1280 (1969).
- [110] I.M. Lifshitz, A.Y. Grosberg, and A.R. Khokhlov. *Review of Modern Physics*, **50** :683–713, 1978.
- [111] Y.H. Lin. *Macromolecules*, **20** :3080–3083, 1987.

- 
- [112] M. Lösche, J. Schmitt, G. Decher, W.G. Bouwman, and K.Kjaer. *Macromolecules*, **31** :8893–8906, 1998.
- [113] M. Manghi and M. Aubouy. *Macromolecules*, **36** :5721–5729, 2000.
- [114] M. Manghi and M. Aubouy. *Advances in Colloid and Interface Science*, **94** :21–31, 2001.
- [115] M. Manghi, M. Aubouy, C. Gay, and C. Ligoure. *European Physical Journal E*, **5** :519–530, 2001.
- [116] G.S. Manning. *Journal of Chemical Physics*, **51** :924–933, 1969.
- [117] C.M. Marques and J.-F. Joanny. *Journal de Physique*, **49** :1103–1109, 1988.
- [118] M.W. Matsen and F.S. Bates. *Macromolecules*, **28** :8884–8886, 1995.
- [119] S.T. Milner. *Science*, **251** :905–914, 1991.
- [120] S.T. Milner and T.A. Witten. *Macromolecules*, **25** :5495–5503, 1992.
- [121] S.T. Milner, T.A. Witten, and M.E. Cates. *Europhysics Letters*, **5** :413–418, 1988.
- [122] S.T. Milner, T.A. Witten, and M.E. Cates. *Macromolecules*, **21** :2610–2619, 1988.
- [123] R.R. Netz and D. Andelman. Adsorbed and grafted polymers at equilibrium. In J.A. Wingrave, editor, *Oxide Surfaces*, volume **31**, pages 115–155. Marcel Dekker, New-York, 2000.
- [124] R.R. Netz and D. Andelman. Polyelectrolytes in solution and at surfaces. In M. Urbach and E. Giladi, editors, *Encyclopedia of Electrochemistry*, volume **1**. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [125] R.R. Netz and M. Schick. *Macromolecules*, **31** :5105–5122, 1998.
- [126] R. Ober, L. Paz, C. Taupin, and P. Pincus. *Macromolecules*, **16** :50–55, 1983.
- [127] P. Pincus. *Macromolecules*, **9** :386–388, 1976.
- [128] P. Pincus. *Macromolecules*, **24** :2912–2919, 1991.
- [129] C.I. Poser and I.C. Sanchez. *Journal of Colloid and Interface Science*, **69** :539–548, 1979.
- [130] Y. Rabin and S. Alexander. *Europhysics Letters*, **13** :49–54, 1990.
- [131] J.S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Oxford University Press, New York, 1982.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- [132] S. Safran. *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes*. Addison-Wesley, Reading, 1994.
- [133] I.C. Sanchez and R.H. Lacombe. *Polymer Letters Edition*, **15** :71–75, 1977.
- [134] I.C. Sanchez and R.H. Lacombe. *Macromolecules*, **11** :1145–1156, 1978.
- [135] B.B. Sauer and G.T. Dee. *Macromolecules*, **24** :2124–2126, 1991.
- [136] B.B. Sauer and G.T. Dee. *Journal of Colloid and Interface Science*, **162** :25–35, 1994.
- [137] B.B. Sauer and G.T. Dee. *Macromolecules*, **27** :6112–6116, 1994.
- [138] B.B. Sauer and G.T. Dee. *Advances in Physics*, **47** :161–205, 1998.
- [139] B.B. Sauer and N.V. Dipaolo. *Journal of Colloid and Interface Science*, **144** :527–537, 1991.
- [140] J.M.H.M. Scheutjens and G.J. Fleer. *Journal of Physical Chemistry*, **83** :1619–1635, 1979.
- [141] J.M.H.M. Scheutjens, G.J. Fleer, and M.A. Cohen Stuart. *Colloids Surfaces*, **21** :285–306, 1986.
- [142] A.N. Semenov. *Sov. Phys. JETP*, **61** :733–742, 1985.
- [143] A.N. Semenov. *Journal de Physique II*, **6** :1759–1780, 1996.
- [144] A.N. Semenov, J. Bonet-Avalos, A. Johner, and J.-F. Joanny. *Macromolecules*, **29** :2179–2196, 1996.
- [145] A.N. Semenov, J.-F. Joanny, and A. Johner. In A. Grosberg, editor, *Theoretical and Mathematical Models in Polymer Research*. Academic Press, New-York, 1998.
- [146] A. Silberberg. *Journal of Physical Chemistry*, **66** :1872–1883, 1962.
- [147] A. Silberberg. *Journal of Physical Chemistry*, **66** :1884–1906, 1962.
- [148] A. Silberberg. *Journal of Chemical Physics*, **46** :1105–1114, 1967.
- [149] A. Silberberg. *Journal of Chemical Physics*, **48** :2835–2851, 1968.
- [150] A. Silberberg. *Journal of Colloid and Interface Science*, **90** :86–91, 1981.
- [151] N. Singh, A. Karim, F.S. Bates, M. Tirrel, and K. Furusawa. *Macromolecules*, **27** :2586–2594, 1994.

- [152] A.M. Skvortsov, A.A. Gorbunov, V.A. Pavlushkov, E.B. Zhulina, O.V. Borisov, and V.A. Priamitsyn. *Polymer Science USSR*, **30** :1706–, 1988.
- [153] H. Tang and K.F. Freed. *Journal of Chemical Physics*, **94** :6307–6322, 1991.
- [154] D.N. Theodorou. *Macromolecules*, **21** :1391–1400, 1988.
- [155] D.N. Theodorou. *Macromolecules*, **21** :1400–1410, 1988.
- [156] D.N. Theodorou. *Macromolecules*, **21** :1411–1421, 1988.
- [157] D.N. Theodorou. *Macromolecules*, **22** :4578–4589, 1989.
- [158] I. Tsafir, D. Sagi, T. Arzi, M.-A. Guedeau-Boudeville, V. Frette, D. Kandel, and J. Stavans. *Physical Review Letters*, **86** :1138–1141, 2001.
- [159] R. Varoqui. *Journal de Physique II*, **3** :1097–1108, 1993.
- [160] E.J.W. Verwey and J.T.G Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier Publishing Company, INC., New York, 1948.
- [161] B. Widom. Surface tension of fluids. In Domb and Green, editors, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, volume **2**, pages 79–100. Academic Press, New-York, 1972.
- [162] J. Wittmer, A. Johner, J.-F. Joanny, and K. Binder. *Journal of Chemical Physics*, **101** :4379–4390, 1994.
- [163] D.T. Wu, G.H. Fredrickson, J.-P. Carton, A. Ajdari, and L. Leibler. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, **33** :2373–2389, 1995.
- [164] S. Wu. *Polymer Interfaces and Adhesion*. Marcel Dekker, New York, 1982.
- [165] H. Yamakawa. *Modern Theory of Polymer Solutions*. Harper and Row, New York, 1971.
- [166] W. Zhao, X. Zhao, M.H. Rafailovich, J. Sokolov, R.J. Composto, S.D. Smith, M. Satkowski, T.P. Russel, W.D. Dozier, and T. Mansfield. *Macromolecules*, **26** :561–562, 1993.
- [167] E.B. Zhulina and O.V. Borisov. *Journal of Chemical Physics*, **107** :5952–5967, 1997.

## BIBLIOGRAPHIE

---

